

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 6 settembre 1903.

Matematica. — *Sulle trasformazioni infinitesime che lasciano invariata una forma o un'equazione ai differenziali totali.* Nota V del Corrispondente ERNESTO PASCAL.

In questa Nota ci proponiamo di stabilire i teoremi pei casi in cui la trasformazione infinitesima, che lasci invariata la equazione $X^{(r)} = 0$ ⁽¹⁾, abbia eguali a zero l'invariante A o i covarianti C , e indi studiare quelle altre trasformazioni infinitesime più generali che applicate alla $X^{(r)}$ danno per risultato, oltre la $X^{(r)}$ medesima moltiplicata per un fattore, un differenziale r^{mo} esatto, ovvero una somma di differenziali esatti di ordini diversi, e di esaminarne il legame intimo colle matrici a caratteristiche invarianti cui abbiamo già accennato nelle Note precedenti. Alcune di queste trasformazioni infinitesime sono precisamente quelle la cui esistenza, come dimostreremo in altra Nota, corrisponde all'esistenza di trasformazioni finite che diminuiscono, in un modo o in un altro, il numero delle variabili nella forma differenziale data, ed è ciò appunto che costituisce la loro notevole importanza.

1. *Notazione per le matrici a caratteristica invariante.* — Prima di procedere oltre è bene stabilire una notazione uniforme per designare le varie matrici a caratteristica invariante contenute nella matrice totale (31) della Nota precedente ⁽²⁾.

(1) V. questi Rendiconti (5), t. XII, 1903, 1° sem. pp. 41-53.

(2) Vedi anche la Nota di Sinigallia in Rend. Ist. Lomb. (2), t. 36, 1903, pp. 650-668.

Porremo:

$$\| X_{j_1 \dots j_p}, (j_1 \dots j_p 1) \dots (j_1 \dots j_p n) \| \equiv (M)_p$$

$$\| X_{j_1 \dots j_p}, \{j_1 \dots j_p 1\} \dots \{j_1 \dots j_p n\} \| \equiv \{M\}_p$$

dove ai primi membri di questa formola si intendono le matrici le cui linee si ottengono dando a ciascuno degli indici $j_1 \dots j_p$ tutti i valori $1, 2, \dots, n$, ma lasciando fisso p ; similmente indicheremo invece con $(M')_p$ e $\{M'\}_p$ le medesime matrici ma prive della prima colonna. Indicheremo inoltre con M la sola prima linea di (31) e con M' la medesima ma senza il primo elemento. Queste matrici le chiameremo *elementari*. Infine le matrici ottenute ponendo le une sotto le altre le linee di varie matrici elementari le rappresenteremo colla *somma simbolica* dei simboli relativi alle varie componenti.

Il Sinigallia ha fatto vedere, nella Nota succitata, che sono invarianti le caratteristiche delle matrici

$$\varepsilon M + \sum_{p=1}^s [(M)_p + \{M\}_p] + (M)_{s+1} + \{M\}_{s+2} + \dots$$

$$\varepsilon M + \sum_{p=1}^s [(M)_p + \{M\}_p] + \{M\}_{s+1} + (M)_{s+2} + \dots$$

dove s è un numero qualunque, ε può essere zero o 1, e il numero dei termini dopo l' $s + 1^{mo}$ è arbitrario, ma naturalmente scelto in modo che l'ultimo termine non abbia indice maggiore di r , almenochè esso non sia $(M)_r$. Sono inoltre ancora invarianti le caratteristiche delle altre matrici formate in modo simile colle M' , (M') , $\{M'\}$. La matrice (31) della Nota precedente, che comprende tutte le matrici elementari, resta così indicata con

$$M + \sum_{p=1}^{r-1} [(M)_p + \{M\}_p] + (M)_r.$$

Di queste notazioni faremo utilmente uso nel paragrafo 5, mentre nel paragrafo qui seguente, dovendo spesso indicare quest'ultima matrice, la indicheremo meglio per brevità con la sola lettera E .

2. *Trasformazioni infinitesime che lasciano invariata* $X^{(r)} = 0$ *e per le quali è* $C^{(r-1)} = 0$. — Se è $C^{(r-1)} = 0$, saranno zero anche tutte le $C^{(s)}$ per $s = 1, 2, \dots, r-2$, è perciò la formola (10) della Nota precedente diventa:

$$(1) \quad \Xi X^{(r)} = d^r A + L^{(r)}$$

e la (23):

$$(2) \quad L^{(r)} = \mu X^{(r)} - d^r A$$

mentre le equazioni a derivate parziali cui deve soddisfare l'invariante \mathcal{A} si riducono a:

$$(3) \quad \zeta_0 \mathcal{A} - \sum_{\rho=1}^{r-1} \sum_{j_1 \dots j_\rho} (\zeta_{j_1 \dots j_\rho} + \zeta_{j_1 \dots j_\rho}^{(1)}) \frac{\partial^\rho \mathcal{A}}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_\rho}} - \\ - \sum_{j_1 \dots j_r} \zeta_{j_1 \dots j_r} \frac{\partial^r \mathcal{A}}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_r}} = 0$$

in cui le ζ devono soddisfare alle (32) (33) della Nota precedente, se la Ξ deve lasciare invariata l'equazione $X^{(r)} = 0$, e devono invece soddisfare alle sole (33) se deve essere $\mu = 0$, cioè se la Ξ deve lasciare invariata la forma $X^{(r)}$.

Se \mathcal{A} deve essere costante diverso da zero, bisogna che $\zeta_0 = 0$ sia una conseguenza delle (32) (33) nel primo caso, e sia una conseguenza delle sole (33) nel secondo caso. Ora chiamando, per brevità, E la matrice (31), $E_{1,0}$ quella ottenuta da (31) sopprimendo la prima linea, $E_{0,1}$ quella ottenuta sopprimendo la prima colonna, e $E_{1,1}$ quella ottenuta sopprimendo la prima linea e la prima colonna, perchè si abbia quanto abbiamo detto è necessario e basta che E e $E_{1,0}$ non abbiano la stessa caratteristica, ovvero (nel secondo caso) che $E_{0,1}$ e $E_{1,1}$ non abbiano la stessa caratteristica.

Abbiamo perciò:

Perchè esista una trasformazione infinitesima che lasci invariata la equazione $X^{(r)} = 0$ (ovvero rispettivamente la forma $X^{(r)}$) e per la quale sia il covariante $C^{(r-1)} = 0$, mentre \mathcal{A} non sia costante, è necessario e basta che esista una soluzione comune \mathcal{A} di tutte le equazioni a derivate parziali (3), i cui coefficienti ζ rappresentino tutti i possibili sistemi di soluzioni delle equazioni lineari (32) e (33) della Nota precedente (ovvero rispettivamente solo (33)).

Se poi deve essere $C^{(r-1)} = 0$ e $\mathcal{A} = \text{cost.}$ ma diversa da zero, allora per l'esistenza della trasformazione infinitesima è necessario e basta che E e $E_{1,0}$ non abbiano la stessa caratteristica (ovvero rispettivamente che $E_{0,1}$ e $E_{1,1}$ non abbiano la stessa caratteristica). Ciò porta intanto che $E_{1,0}$ (rispettivamente $E_{1,1}$) deve essere zero, non potendo E avere caratteristica maggiore di $n+1$, e quindi dovendo $E_{1,0}$ avere al più caratteristica eguale ad n .

La trattazione che di questo teorema abbiamo fatta nella Nota: *Trasformazioni infinitesime e forme ai differenziali di 2° ordine*, pubblicata l'anno scorso in questi medesimi Rendiconti [(5), t. XI, 1902, 2° sem., pp. 167-173, vedi pp. 171-172] è da modificarsi laddove si pone per condizione la completa integrabilità della $X^{(2)} = 0$; ciò perchè è da osservarsi che \mathcal{A} soddisfa in generale solo ad alcune ma non a tutte le equazioni del sistema aggiunto alla $X^{(2)} = 0$. Di quel teorema del resto non abbiamo

mai, nè in quell'occasione nè in altra, fatto alcun uso. C'è però effettivamente un caso in cui interviene la completa integrabilità, caso tanto più notevole in quanto non si presenta per $r=1$ cioè per le ordinarie equazioni pfaffiane; ed è di esso che ora vogliamo trattare.

Supponiamo che $\xi_0 = 0$ sia una conseguenza delle equazioni (32) (33), cioè che E e $E_{1,0}$ non abbiano la stessa caratteristica (e quindi $E_{1,0}$ sia zero).

Poniamo:

$$\zeta_{j_1 \dots j_p} + \zeta_{j_1 \dots j_p}^{(1)} = \zeta'_{j_1 \dots j_p} \quad (p = 1, 2, \dots, r-1)$$

$$\zeta_{j_1 \dots j_r} = \zeta'_{j_1 \dots j_r}$$

in modo che le equazioni (32) (33) si riducono facilmente a:

$$(4) \quad \sum_{p=1}^r \sum_{j_1 \dots j_p} X_{j_1 \dots j_p} \zeta'_{j_1 \dots j_p} = 0$$

$$(5) \quad \sum_{p=1}^r \sum_{j_1 \dots j_p} (j_1 \dots j_p i) \zeta'_{j_1 \dots j_p} + 2 \sum_{p=1}^{r-1} \sum_{j_1 \dots j_p} ((i, j_1 \dots j_p)) \zeta_{j_1 \dots j_p}^{(1)} = 0$$

mentre la (3) diventa

$$(6) \quad \sum_{p=1}^r \sum_{j_1 \dots j_p} \zeta'_{j_1 \dots j_p} \frac{\partial^p \mathcal{A}}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_p}} = 0.$$

Nella equazione lineare (4) non compariscono le incognite $\zeta^{(1)}$, e nella (6) non compariscono che solo le ζ' . Se quindi si ammette che per QUALUNQUE sistema di valori ζ' che soddisfacciano la (4) si trovano sempre valori $\zeta^{(1)}$ che soddisfacciano la (5), allora \mathcal{A} soddisferà a tutte le equazioni a derivate parziali del sistema cosiddetto aggiunto alla equazione $X^{(r)} = 0$ ⁽¹⁾, e quindi le equazioni del sistema aggiunto ammettendo una soluzione comune, la $X^{(r)} = 0$ sarà completamente integrabile, e la $X^{(r)}$ sarà propriamente il prodotto di un fattore finito per il differenziale r^{mo} di \mathcal{A} ⁽²⁾. Abbiamo dunque

⁽¹⁾ Per la nozione di sistema aggiunto vedi la mia Memoria negli Annali di Matematica (3), t. VII, ovvero la Nota di Sinigallia [in Rend. Ist. Lomb. (2), t. 35, 1902, p. 749].

⁽²⁾ Questa ultima deduzione risulta immediatamente da quanto si sa sui sistemi aggiunti, ma può anche dimostrarsi subito nel seguente modo: Se la (6) deve essere soddisfatta per tutti i sistemi di valori delle ζ' che soddisfanno la (4), i coefficienti di (4) e (6) devono essere proporzionali e quindi

$$X_{j_1 \dots j_p} = \sigma \cdot \frac{\partial^p \mathcal{A}}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_p}}$$

donde

$$X^{(r)} = \sigma d^r \mathcal{A}.$$

che nel caso indicato, per l'esistenza della trasformazione infinitesima Ξ che lasci invariata $X^{(r)} = 0$ è necessario che $X^{(r)} = 0$ sia completamente integrabile, e allora per la ricerca di Ξ , basta assumere per funzione A l'integrale di $X^{(r)} = 0$.

È da notarsi che per $r = 1$ le variabili $\zeta^{(1)}$ spariscono, e quindi allora le sole ζ' devono soddisfare le (4) e le (5), e perciò le (6) non rappresentano più tutte le equazioni del sistema aggiunto. Quindi è solo per $r > 1$ che vale il precedente teorema.

3. Caso in cui è anche $A = 0$. — Facilmente possiamo ora stabilire il teorema per il caso in cui sia $C^{(r-1)} = A = 0$; caso che è specialmente per noi interessante perchè sono le trasformazioni infinitesime ad esso relative che si presentano per uno dei problemi di riduzione di Pfaff.

In tal caso le equazioni cui devono soddisfare la ξ sono tutte omogenee, e si ha:

Condizione necessaria e sufficiente perchè esista una trasformazione infinitesima che lasci invariata $X^{(r)} = 0$ (ovvero rispettivamente la forma $X^{(r)}$) e per cui sieno zero il covariante $C^{(r-1)}$, e l'invariante A , è che sia zero la matrice E (ovvero rispettivamente la matrice $E_{0,1}$).

E dopo di ciò passiamo ad una categoria più generale di trasformazioni infinitesime.

4. *Trasformazioni infinitesime che lasciano invariata la equazione $X^{(r)} = 0$ a meno di differenziali esatti.* — Una categoria di trasformazioni infinitesime che ci è necessaria di considerare per le applicazioni che dovremo farne in seguito e che è più generale della precedente, è quella delle trasformazioni che applicate alla $X^{(r)}$ danno per risultato, oltre che la forma stessa moltiplicata per un fattore, una somma di differenziali esatti di vari ordini, e propriamente:

$$(7) \quad \Xi X^{(r)} = \mu X^{(r)} + d^r V + \sum_{\mu=1}^{r-1} (-1)^\mu \binom{r}{\mu} d^{r-\mu} V^{(\mu)}$$

dove V sia una funzione finita delle x , e $V^{(1)} \dots V^{(r-1)}$ sieno delle forme differenziali di ordini $1, 2, \dots, r-1$ formanti una successione di quelle che abbiamo chiamate *canoniche* nella Nota precedente, cioè tali che i coefficienti a $1, 2, \dots, \mu-1$ indici di $V^{(\mu)}$ sieno tutti quelli che compaiono in $V^{(\mu-1)}$.

Diremo che *tali trasformazioni infinitesime lasciano invariata la equazione $X^{(r)} = 0$ a meno di differenziali esatti.* Se $\mu = 0$ allora diremo invece che *esse lasciano invariata la forma a meno di differenziali esatti.*

È necessario però, prima di procedere oltre, illustrare la ragione per la quale, dovendo scegliere una somma di differenziali esatti, abbiamo scelto

Se poi si vuole che anche \mathcal{A} sia zero, bisogna ancora considerare la equazione

$$(20) \quad \sum_i X_i \xi_i = 0.$$

La matrice dei coefficienti di tutte le equazioni lineari così ottenute è precisamente una di quelle considerate nel paragrafo 1, e quindi possiamo infine stabilire la seguente corrispondenza generale fra l'esistenza di trasformazioni infinitesime che lasciano invariata la equazione $X^{(r)} = 0$, (ovvero la forma $X^{(r)}$) a meno di differenziali esatti dell'invariante \mathcal{A} e dei covarianti C , e le matrici a caratteristiche invarianti:

All'annullarsi della matrice

$$\varepsilon M + \sum_{p=1}^s [(M)_p + \{M\}_p] + \{M\}_{s+1} + (M)_{s+2} + \dots + (M)_r$$

(se $r - s$ è pari)

ovvero

$$\varepsilon M + \sum_{p=1}^s [(M)_p + \{M\}_p] + (M)_{s+1} + \{M\}_{s+2} + \dots + (M)_r$$

(se $r - s$ è dispari)

in cui ε è zero o 1, corrisponde l'esistenza di trasformazioni infinitesime Ξ per le quali è zero il covariante $C^{(s)}$, ed è o no zero l'invariante \mathcal{A} secondo che $\varepsilon = 1$ ovvero $\varepsilon = 0$, e che lasciano invariata l'equazione $X^{(r)} = 0$ a meno dell'espressione

$$(1 - \varepsilon) d^r \mathcal{A} + \sum_{p=s+1}^{r-1} (-1)^p \binom{r}{p} d^{r-p} C^{(p)}.$$

Se quella matrice ha caratteristica σ , di tali trasformazioni ve n'è ∞^σ .

Se poi in luogo delle precedenti matrici si considerano quelle rappresentate colle M' si ha l'analogo teorema, ma relativo alla forma $X^{(r)}$, anzichè all'equazione $X^{(r)} = 0$.

Per $s = r - 1$ ed $\varepsilon = 1$ si ha il teorema ottenuto direttamente nel paragrafo 3.

All'esistenza di siffatte trasformazioni infinitesime corrisponde poi, come abbiamo già detto e come dimostreremo nella prossima Nota, l'esistenza di trasformazioni finite che diminuiscono il numero delle variabili nella forma data, a meno di differenziali esatti.

6. *Forme differenziali di 1° ordine e r^{mo} grado.* — Come già altre volte, stabiliamo ora brevemente anche i teoremi relativi alle forme di 1° ordine e r^{mo} grado (vedi Nota II, § 5 e Nota III, § 5).

In tal caso è $\mathcal{A} = 0$, $L^{(r)}$ è dato dalla formola (23) della Nota III, e delle C è diversa da zero solo la $C^{(r-1)}$ che è

$$(21) \quad C^{(r-1)} = (-1)^{r-1} \sum_i \sum_j \xi_i X_{j_1 \dots j_{r-1}} \delta_{j_1 \dots j_{r-1}}^{(r-1)}.$$

La formola (10) della Nota precedente si riduce a:

$$(22) \quad \Xi X^{(r)} = r d C^{(r-1)} + L^{(r)}.$$

Delle matrici (M) e $\{M\}$ non esistono in questo caso che la $\{M\}_{r-1}$ e la $(M)_r$ che sono rispettivamente:

$$\begin{aligned} \{M\}_{r-1} &\equiv || 0, X_{j_1 \dots j_{r-1} 1} \dots X_{j_1 \dots j_{r-1} n} || \\ (M)_r &\equiv || X_{j_1 \dots j_r}, \begin{bmatrix} j_1 & \dots & j_r \\ & 1 & \end{bmatrix} \dots \begin{bmatrix} j_1 & \dots & j_r \\ & & n \end{bmatrix} ||. \end{aligned}$$

Se si pone $L^{(r)} = \mu X^{(r)}$, si riconosce subito che, a differenza che nel caso generale, in questo caso si ha l'annullarsi identico di $C^{(r-1)}$, perchè devono allora essere zero i termini di $L^{(r)}$ contenenti i $\delta_{j_1 \dots j_{r-1}}^{(r)}$ non essendo tali termini contenuti in $\mu X^{(r)}$; cioè: *non esistono trasformazioni infinitesime che lasciano invariata la $X^{(r)} = 0$, a meno del differenziale del covariante $C^{(r-1)}$, ma esistono solo quelle per le quali è contemporaneamente nullo anche $C^{(r-1)}$. Per l'esistenza di tali trasformazioni infinitesime è poi necessario e sufficiente l'annullarsi della matrice $\{M\}_{r-1} + (M)_r$.*

Fisica. — *Sul detector magneto-elastico.* Nota di A. SELLA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

1. G. B. Gerosa ha pubblicato nell'anno 1891 una serie di ricerche molto interessanti da lui eseguite con alcuni suoi collaboratori⁽¹⁾, intorno all'influenza di certe azioni elettromagnetiche sopra l'isteresi dei metalli magnetici. Ricorderò qui solo i risultati che si riferiscono alla presente ricerca e che malgrado la loro importanza sono forse sfuggiti all'attenzione generale (nello stesso trattato dell'Ewing, *Magnetic Induction in Iron*, 1900, le ricerche del Gerosa sono riferite molto incompletamente).

Un fascio di fili di ferro, p. e., è sottoposto ad un campo magnetico esterno, che si fa variare fra dati limiti; un magnetometro permette di costruire il diagramma di magnetizzazione del fascio. Il campo esterno è generato da una corrente che circola in una bobina concentrica al fascio e

(1) Rendiconti dell'Istituto Lombardo, serie II, vol. 24, 1891.

che diremo bobina principale, venendo la sua azione diretta sul magnetometro compensata per mezzo di un'altra bobina. Se ora per il fascio viene lanciata, longitudinalmente, una corrente continua, interrotta ovvero alternata, la curva di magnetizzazione si altera fortemente, sì che l'area d'isteresi è fortemente diminuita e può anzi facilmente essere annullata. Lo stesso avviene se in una piccola bobina secondaria, coassiale con la principale, si manda una corrente alternata. Nell'un caso alla magnetizzazione principale longitudinale, lentamente e ciclicamente variata, veniva sovrapposta una magnetizzazione circolare continua, interrotta, ovvero alternata — nel secondo una magnetizzazione longitudinale alternata; essendo il risultato di questa sovrapposizione sempre una diminuzione, risp. un annullamento dell'area di isteresi normale, quale cioè si ottiene senza tali azioni secondarie. Al Gerosa era però sfuggito il fatto che sia nell'un caso, sia nell'altro la corrente alternata secondaria poteva, almeno se ad alta frequenza, essere straordinariamente piccola pure alterando ancora in modo sensibile il ciclo di isteresi; tanto che su questo fatto è in oggi basato il metodo forse più sensibile per rivelare la presenza di onde elettriche.

Nel 1897 il Rutherford⁽¹⁾ pubblicava un grosso lavoro sulla smagnetizzazione di fili di ferro od acciaio prodotta da oscillazioni elettriche ad alta frequenza. Un filo od un fascio di fili di ferro o di acciaio viene magnetizzato a saturazione e se ne determina il momento al magnetometro; poi per il filo oppure per una spirale coassiale con essa viene lanciato un sistema di onde elettriche. Queste producono sempre una diminuzione del momento magnetico, che viene nuovamente misurato al magnetometro. Il Rutherford ha applicato questo risultato in modo molto ingegnoso a svariati problemi e dopo di lui molti hanno seguito il suo metodo nello studio delle oscillazioni elettriche. Come si vede il Rutherford ha trattato un caso molto speciale: cioè l'effetto delle onde in un solo punto del ciclo di magnetizzazione, cioè con campo esterno nullo. A lui spetta però il merito di avere riconosciuto la grande sensibilità del metodo.

E. Wilson aveva istituito sino dal 1897 delle ricerche, sulle quali ha riferito solo recentemente⁽²⁾ e che utilizzavano la seguente disposizione. Un fascio di fili di ferro o di acciaio è sottoposto ad una variazione magnetica ciclica, perchè si trova in una bobina percorsa da una corrente lentamente alterante (ovvero perchè in sua vicinanza è posto un magnete permanente in rotazione). Il fascio è circondato da una bobina in cui si lancia un impulso elettromagnetico ovvero delle onde Hertziane. Finalmente un terzo avvolgimento è collegato con un galvanometro ballistico ovvero con un telefono. Il Wilson notò in queste condizioni una brusca variazione della magnetizzazione ogni

⁽¹⁾ Philosophical Transactions of the R. Society of London, vol. 189, 1897.

⁽²⁾ Report of the British Association at Belfast, 1902.

qualvolta durante la variazione ciclica principale si lanciava nella seconda bobina l'impulso elettromagnetico o le onde Hertziane; ed osservò che la sensibilità era più grande nei tratti più ripidi del ciclo di magnetizzazione, in quei tratti cioè, in cui, come è noto, la magnetizzazione è più sensibile alle azioni esterne. E la sensibilità era maggiore se il fascio di fili era mantenuto permanentemente deformato per torsione, ovvero portato a temperatura elevata.

Come si vede il Wilson aveva costruito in tutte le sue parti quello che oggi si chiama il detector magnetico. Ma spettava al Marconi il grande merito di mostrare come con una scelta opportuna di tutte le condizioni delle singole parti, il detector potesse diventare un rivelatore di onde meravigliosamente sensibile, sì da essere applicato nella telegrafia senza fili transatlantica. Nella disposizione ultima che pare abbia adottato il Marconi cioè con fascio di fili di ferro continuamente scorrente sopra due carrucole egli sarebbe ritornato ad una disposizione tipo Rutherford, in cui cioè le onde agiscono sempre sul medesimo punto del ciclo, continuamente rinnovandosi. Comunque il successo del Marconi fu così grande, che si può dire che l'esistenza e l'uso del detector magnetico verranno attribuiti a lui, tanto più che secondo probabilità egli non conobbe le ricerche del Wilson.

2. In una Nota pubblicata in questi Rendiconti (V, 12, 1° sem., p. 340) ho riferito che lo stato magnetico del ferro è sensibile alle onde elettriche anche quando il ciclo d'isteresi invece che da un cambiamento del campo esterno viene generato da un processo di deformazione elastica. Questa sensibilità è lontana dal potere competere con quella del detector ordinario, ma comunque il fatto presenta un interesse scientifico.

La disposizione adottata per dimostrare il fenomeno era di prendere un fascio di fili di ferro saldati insieme alle due estremità ed infilarlo in un tubetto di vetro intorno a cui erano disposti due avvolgimenti, di cui l'uno destinato ad accogliere il passaggio delle onde elettriche e l'altro chiuso su di un telefono. Il fascio veniva allora torto alternativamente da una parte e dall'altra ovvero alternativamente stirato ed allentato. Ora l'uso del telefono è molto comodo se l'apparecchio deve solo compiere l'ufficio di rivelatore di onde, ma non si presta a misure quantitative. Per studiare quindi con maggiore dettaglio il fenomeno ricorsi ad un metodo magnetometrico.

Un fascio di 12 fili di ferro (diametro $\frac{1}{3}$ di mm., lunghezza 54 cm.) dolce accuratamente ricotti e poi verniciati viene disposto verticalmente, fissando solidamente la sua estremità superiore e collegando l'inferiore ad un asta di ottone, che porta un peso tensore. L'asta porta un raggio orizzontale la cui estremità, torcendo l'asta, indica sopra un cerchio graduato orizzontale l'angolo di cui si ruota l'estremità inferiore del fascio. Il fascio è poi infilato in un tubetto di vetro (diametro esterno 5 mm., lunghezza un po' minore del fascio) su cui è avvolta ad un solo strato una spirale di filo di rame di

$\frac{5}{100}$ di mm. ricoperto di seta. L'estremità superiore del fascio è affacciata al magnete inferiore di un sistema astatico munito di specchio. Parallelamente al fascio di fili è disposto dall'altra parte del magnetometro, a eguale altezza e distanza un fascio compensante. *Il fascio si trova così nel campo terrestre verticale.* Se ora si torce l'estremità inferiore da una parte e dall'altra fra due valori estremi uguali e di segno contrario, il momento del fascio descrive un ciclo determinato dalle deviazioni magnetometriche.

I due capi della spirale possono essere messi rispettivamente in comunicazione con un antenna (un filo di rame isolato che esce dalla finestra e poi seguita orizzontalmente per alcuni metri) e con la conduttura del gas. In una stanza lontana è il sistema che genera le onde, costituito da un piccolissimo trasformatore Tesla, il cui primario è alimentato da un rocchetto d'induzione, con boccia di Leida in derivazione, mentre le estremità del secondario sono collegate con un antenna simile alla precedente e rispettivamente alla conduttura del gas.

Le misure vengono eseguite nel seguente modo. Il fascio di fili di ferro previamente smagnetizzato coi noti metodi viene *ciclizzato* mediante ripetute torsioni fra limiti costanti (rotazione dell'estremità inferiore di $+180^\circ$ e -180°), sinchè il ciclo magnetometrico si chiude perfettamente e si ricopre. Poscia si ferma l'apparecchio di torsione in una data posizione e si legge al magnetometro. Poi si lancia l'onda nella spirale, ponendo le estremità in comunicazione risp. con l'antenna e con la terra (mentre l'apparecchio generatore funziona sempre) e dopo qualche istante, quando la deviazione del magnetometro è diventata costante, si fa una seconda lettura. Di poi con spirale isolata si ciclizza un'altra volta il fascio torcendo sempre fra i medesimi limiti di prima, sino a che si è riottenuto il ciclo normale, ciò che si ha dopo una dozzina di cicli ed anche meno; si arresta l'apparecchio torcente ad una posizione diversa dalla precedente, si legge il magnetometro, si lancia l'onda, si fa la seconda lettura. E così via. I valori letti al magnetometro dopo l'onda corrispondono dunque al momento raggiunto dopo il passaggio delle onde, ma quando il punto di partenza è sempre un punto del ciclo *normale*, cioè descritto senza il detto passaggio. È questo il procedimento seguito dall'Ascoli nel suo così interessante studio dell'effetto degli urti meccanici sui cicli di magnetizzazione (Nuovo Cimento Serie 5,^a 3, 1902, p. 1).

Riferisco ora i numeri relativi ad una misura eseguita coll'aiuto del sig. Tieri sopra un intero ciclo con onde piuttosto energiche all'apparecchio trasmettitore; nel primario del rocchetto era mandata, con acconcie resistenze, la corrente alternata di città. Nella prima colonna sono riportati gli angoli di torsione dell'estremità inferiore del fascio, nella seconda le deviazioni magnetometriche corrispondenti al ciclo normale, nella terza quelle corrispondenti dopo il passaggio delle onde e nella quarta le differenze fra le due colonne precedenti. Avverto che si tratta di onde energiche, essendo la lun-

ghezza della scintilla fra gli estremi del secondario Tesla di oltre mezzo centimetro.

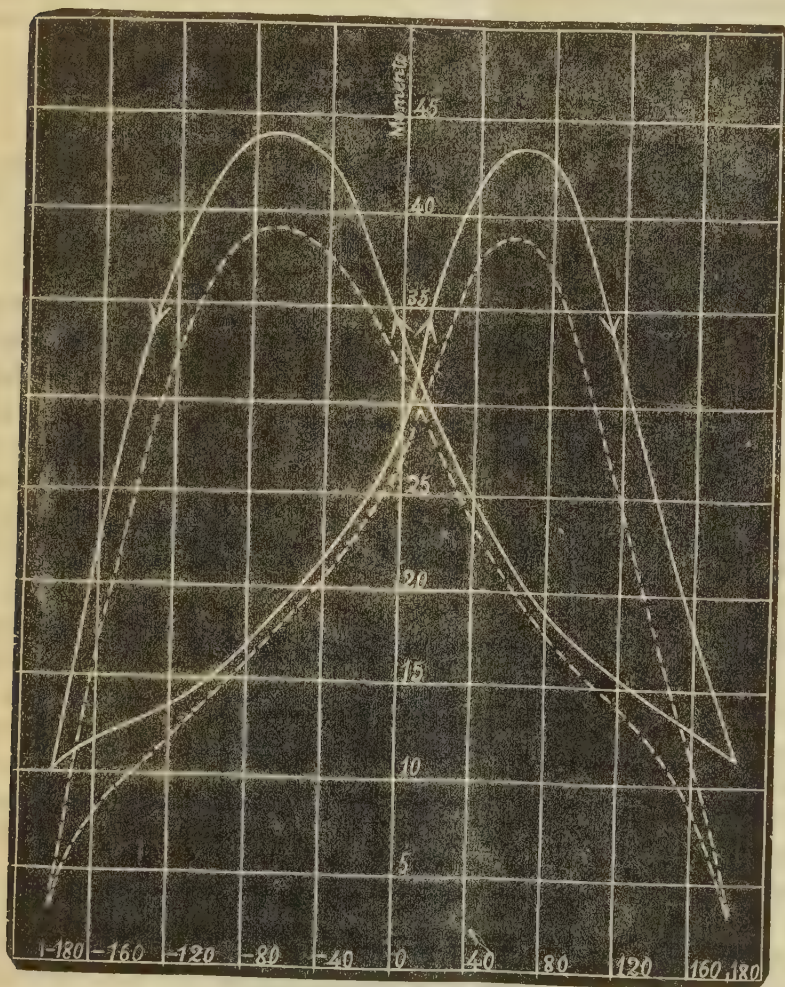
Angolo	Magnetizzazione normale	Magnetizzazione dopo le onde	Differenze
0	28,5	26,1	2,4
40	41,3	37,5	3,8
80	42,4	36,1	6,3
120	31,5	25,0	6,5
160	18,6	12,0	6,6
180	11,7	4,5	7,2
160	13,0	9,3	3,7
120	15,6	13,6	2,0
80	19,3	17,9	1,4
40	25,0	23,7	1,3
0	33,5	31,5	2,0
40	42,0	38,2	3,8
— 80	43,5	38,5	5,0
— 120	36,4	31,3	5,1
— 160	22,4	16,5	5,9
— 180	10,0	4,1	5,9
— 160	11,8	8,4	3,4
— 120	13,9	11,8	2,1
— 80	17,0	16,0	1,0
— 40	22,0	20,9	1,1
0	29,7	27,8	1,9

Come si vede il ciclo non si è propriamente chiuso, perchè la deviazione di partenza è di 28,5 e quella di arrivo 29,7; come avviene di sovente, il ciclo è andato spostandosi leggermente nel senso dell'effetto delle onde.

Nell'unito diagramma sono rappresentate le osservazioni fatte; il ciclo tirato in pieno rappresenta quello normale, mentre la linea tratteggiata dimostra l'effetto delle onde; si avverta che nel disegno per l'ascissa 0 ho preso la media fra le deviazioni iniziale e finale; sì che i due cicli compaiono chiusi.

Il ciclo normale è quello solito di torsione, come fu dato per la prima volta dal Kelvin nel 1878 e si vede che in ogni suo punto l'effetto delle onde è di diminuire la magnetizzazione del fascio. La diminuzione media è circa un decimo della massima variazione, dovuta alla torsione, ma essa è molto variabile da tratto a tratto; l'area del ciclo normale sta a quella del perturbato dalle onde circa come 100 a 80.

Il diagramma riportato si riferisce a misure fatte, come si disse, alimentando il primario del rocchetto con corrente alternata e senza interruttore; ma se si fa uso di corrente data da accumulatori e di interruttore si può, se l'energia di scarica è grande, scambiare il senso dell'effetto delle onde, scam-



Angolo di torsione

biando al secondario del Tesla antenna con terra. La cosa si vede meglio prendendo una macchinetta elettrostatica con condensatori, facendo scoccare la scintilla fra le armature interne e collegando le esterne risp. con antenna e terra. Si osserva allora che finchè le scintille sono corte, qualunque sia la polarità dell'antenna, l'effetto è sempre di una diminuzione; ma con scintille lunghe, cioè con molta energia ed onde molto smorzate, si può ottenere scambiando

terra con antenna ora una diminuzione ed ora un aumento della magnetizzazione. Non ho ancora precisato le condizioni del fenomeno, il quale presenta però un grande interesse.

3. Finalmente osservo che effetti analoghi a quelli sopra descritti ho ottenuto sia operando sul nickel sia descrivendo un ciclo per trazione ed allentamento longitudinale del fascio, sia finalmente facendo passare l'onda invece che nella spirale avvolgente il fascio, longitudinalmente per il fascio stesso.

Fisiologia. — *I movimenti riflessi che produconsi per mezzo dei suoni nell'orecchio esterno delle cavie* ⁽¹⁾. Nota I del dott. ALBERTO AGGAZZOTTI, presentata dal Socio A. Mosso.

Nell'organo dell'udito ad ogni percezione acustica succede una contrazione riflessa dei muscoli della cassa timpanica, con la quale viene regolata la tensione endo-timpanica e endo-labirintica. Nelle cavie osservai che ad ogni sensazione uditiva succede pure un movimento riflesso del padiglione dell'orecchio. Molti sono gli animali che hanno il padiglione mobile, in certi casi anche l'uomo lo muove: ma tali movimenti in questi animali si manifestano saltuariamente, sono spesso volontari e mimici; i movimenti che descriverò nelle cavie sono veri movimenti riflessi e costanti.

Tale riflesso consiste in un movimento di tutto il padiglione, ma specialmente della sua porzione antero-superiore. La direzione del movimento non si può attribuire a gruppi muscolari ben distinti, ma pare che i diversi settori del padiglione tendino a convergere verso l'orificio esterno del condotto uditivo. Alcune ricerche anatomiche sul modo di aggruppamento e funzionamento dei muscoli estrinseci dell'orecchio nell'uomo e negli animali, avevano già fatto supporre che alcuni di essi (*M. Antragicus* e il *M. Tragicus*) fossero il rudimento di antichi costrittori mentre altri (*M. Helicis maior et minor*) avrebbero avuto un'azione dilatatrice.

In questa Nota non mi occuperò dei muscoli che prendono parte al riflesso, nè della loro innervazione, nè della localizzazione anatomica dell'arco riflesso, su ciò intendo ritornare in seguito; ora desidero solo esporre le osservazioni fisiologiche che ho fatto intorno a questo riflesso, non ancora studiato da altri per quanto io sappia.

Il riflesso del padiglione è tanto più evidente quanto maggiore è l'intensità del suono; però fra l'uno e l'altro non v'è un rapporto ben definito e costante. Non occorrono dei suoni molto intensi per ottenere il massimo dell'escursione riflessa; una sfera di acciaio del peso di gr. 4 lasciata cadere

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisiologia della R. Università di Torino.

sopra una grossa lastra di vetro dall'altezza di 50 cent., è già uno stimolo più che sufficiente per dare il massimo riflesso in una cavia tenuta a un metro di distanza. Se gli stimoli sono molto forti, l'animale reagisce con un sussulto di tutto il corpo.

L'altezza del suono ha anch'essa influenza sulla intensità del riflesso perchè i suoni bassi hanno un'azione minore dei suoni alti. Però i suoni comuni e noti all'animale, anche se acutissimi, producono un riflesso assai debole. Così per esempio il grido di un altro porcellino non provoca alcun riflesso. Anche Secchi (¹), studiando le variazioni nella pressione dell'orecchio medio dei cani, che sono prodotte dalla contrazione riflessa del muscolo tensore del timpano in seguito ad una sensazione acustica, vide che i suoni consueti all'animale avevano un effetto minore.

Per meglio studiare questo riflesso mi sono servito del metodo grafico; è facile fissare la cavia su una tavoletta di contenzione in modo tale da impedire i movimenti volontari, rimanendo liberi quelli dei muscoli motori del padiglione; mercè fettucce di cerotto adesivo, fissai ai margini anteriori delle due orecchie le estremità di due fili, e riunii l'altro estremo di questi a una leva scrivente, mantenuta da un apposito sostegno al di sopra dell'animale. La penna registrava i movimenti riflessi del padiglione su un comune cilindro affumicato rotante.

Così disposto l'animale, se si provoca in vicinanza uno stimolo sonoro, si ottiene una curva molto simile alla contrazione muscolare semplice o

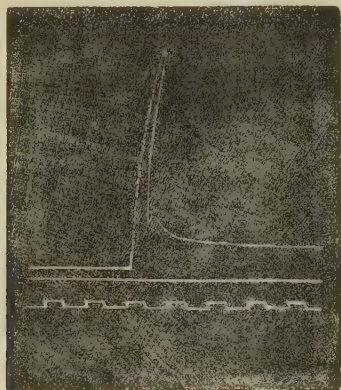


FIG. 1. — Contrazione muscolare riflessa del padiglione dell'orecchio nella cavia. Tempo = $\frac{1}{2}$ m".

scossa muscolare. In tale curva come risulta dalla fig. 1, nel periodo di ascensione non si nota nulla di importante, mentre nel periodo di discesa

(¹) C. Secchi, *La finestra rotonda è la sola via pei suoni*. Arch. di oto-rino-laringologia, Torino, 1902, vol. 12, pag. 35.

si vede che i muscoli si rilasciano molto rapidamente sul principio e più lentamente in fine.

L'elevazione secondaria che osservasi nella parte discendente della curva credo dipenda dall'elasticità dei muscoli che prendono parte al riflesso, e anche dalla inerzia dello strumento registratore.

Noi sappiamo che il periodo di rilasciamento di un muscolo qualsiasi, dopo una contrazione, è tanto maggiore quanto più piccolo è il carico. Nelle presenti esperienze i muscoli del padiglione dovevano ad ogni atto riflesso superare una resistenza di soli grammi 3,6. Più volte verificai che sono capaci di eseguire un lavoro molto più forte.

Fu per evitare il più possibile l'influenza che la fatica muscolare poteva avere sulla curva del riflesso che mantenni la resistenza a soli gr. 3,6.

L'intensità del riflesso è presentata da variazioni piuttosto forti nelle varie cavie che esaminai e talora anche nello stesso animale alla distanza di poche ore.

Il tempo che intercede fra la stimolazione acustica e il movimento riflesso è soltanto di 0,04 secondi.

La grande velocità di trasmissione di questo riflesso in parte dipende dalla brevità dell'arco diastaltico, in parte anche perchè il riflesso si compie senza passare per il midollo.

Vediamo ora come si comporti il riflesso quando gli stimoli acustici si susseguono numerosi; studiamo cioè quale sia la curva della fatica in tale riflesso. Per ottenere questa curva mi occorreavano degli stimoli acustici che fossero costantemente uguali fra di loro per intensità e per altezza, che fossero ritmici e che si potessero variare di frequenza secondo le esigenze dell'esperimento. L'apparecchio di cui mi servii fu un elettrocalamita, che ad ogni chiusura del circuito elettrico in cui era intercalata, lasciava cadere su di una piccola campana di vetro del diametro di cm. 20 e profonda cm. 5, un martellino di ferro. Questo urtava la campana sempre nello stesso punto e solo nell'atto della caduta, poi ne rimaneva discosto un millimetro circa; in modo che il corpo sonoro potesse vibrare. Rimanendo costante l'altezza da cui cadeva il martello, il suo peso e la superficie vibrante del corpo sonoro, potevo ritenere che gli stimoli acustici fossero tutti uguali.

La corrente elettrica era fornita da un piccolo accumulatore tipo Planté e perciò costante.

La sorgente sonora era tenuta sempre alla distanza di cm. 10-12 dalle orecchie dell'animale in esperimento.

In due modi variaai la frequenza degli eccitamenti: quando il ritmo doveva esser lento, intercalai nel circuito un semplice metronomo come interruttore: quando la frequenza degli eccitamenti doveva essere maggiore, adoperai un interruttore a molla di Kronecker.

La fig. 2 rappresenta una serie di contrazioni riflesse del padiglione scritti sollevando il peso di gr. 3,6. Il suono che producono i movimenti riflessi si otteneva come fu detto per mezzo di un martellino che cadeva regolarmente sopra una campana di vetro tre volte al minuto secondo.

La frequenza degli stimoli ha una grande influenza sulla curva della fatica; quando questa è di 1" oppure meno, i riflessi corrispondenti sono ben

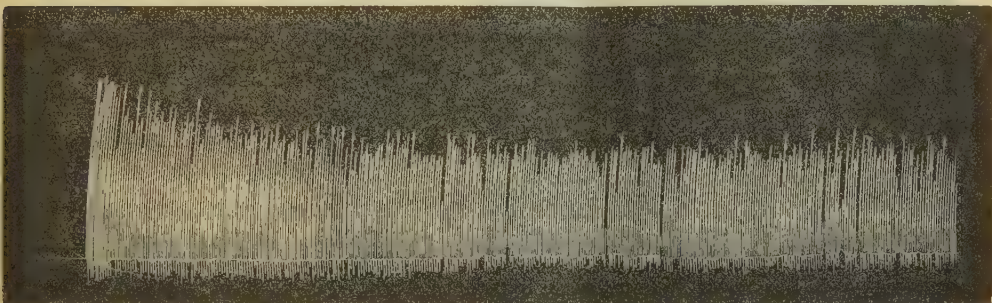


FIG. 2. — Riflesso dell'orecchio esterno nella cavia. Frequenza degli stimoli acustici 3 per secondo.

distinti e sempre uguali; i muscoli dopo ogni contrazione si rilasciano completamente. La curva che si ottiene continua invariata e manca ogni traccia di stanchezza.

Se la frequenza viene aumentata fra un secondo e $\frac{1}{5}$ di secondo come si vede nella fig. 3, le prime contrazioni riflesse diminuiscono in altezza, ma poi si continuano invariate per una sequela assai numerosa di contrazioni; la penna dopo ogni contrazione non ritorna alla linea di partenza: i muscoli cioè non si rilasciano completamente, perchè una scossa riflessa incomincia quando l'antecedente non è finita ed è ancora nella fase decrescente fig. 3. Nel momento che cessa il suono di produrre i riflessi, il padiglione non ritorna immediatamente alla posizione di partenza segnata in A, ma impiega un tempo relativamente lungo prima di riprendere la posizione di riposo.

Sarebbe come un aumento di tonicità che si produce nei muscoli del padiglione per effetto dei riflessi. Noi vedremo che tale fenomeno si modifica profondamente per azione dell'aria rarefatta; ma già nelle stesse condizioni normali si vede che questo aumento di tonicità è maggiore nel principio e va lentamente decrescendo, come si vede nella fig. 4.

Se la frequenza aumenta ancora, si osserva una diminuzione più rapida delle prime contrazioni, un minore rilasciamento nei muscoli e il tracciato dopo breve fase di lavoro costante si esaurisce.

Noi possiamo ritenere, che eccettuato il primo atto riflesso che è proporzionale all'intensità dello stimolo sonoro, tutti gli altri sono tanto minori quanto maggiore è la frequenza degli eccitamenti.

Ad una frequenza di 20-25 stimoli per minuto secondo, i riflessi sono così piccoli che il tracciato pare assumere l'aspetto del tetano incompleto. Un tetano completo del riflesso non sono riuscito ad ottenere, perchè gli stimoli acustici a frequenze maggiori non erano più regolari.

Come ho già detto parlando della contrazione isolata, anche raccogliendo la curva della fatica del riflesso auricolare si notavano differenze evidentissime fra i vari animali: in alcuni la fase costante del riflesso si otteneva solo se gli stimoli non oltrepassavano la frequenza di $\frac{1}{2}$ secondo, in altri anche con stimoli di $\frac{1}{6}$ di secondo.

Se gli stimoli sono leggieri, spesso succede di veder aumentare, o diminuire alcuni atti riflessi: per cui nel tracciato possono apparire delle irregolarità che presto cessano. Parecchi sono i riflessi che possono venire influenzati dalla volontà, tanto nell'aumentarli che nel diminuirli e fra questi il Secchi⁽¹⁾ ha messo anche il riflesso del muscolo tensore del timpano.

Talora in certi punti del tracciato sembra di vedere delle regolari alternative di contrazioni più forti e più deboli; sul



Fig. 3. — Riflesso del padiglione nella cavia. Frequenza degli stimoli 5 per secondo. Tempo segnato in secondi.

(¹) Secchi, loc. cit., pag. 37.

principio credetti dipendessero da quei cangiamenti periodici dell'eccitabilità dei centri o di quella azione periodica del bulbo, che ultimante ha descritto Fano ⁽¹⁾ nelle testuggini, oppure ne fossero causa quelle oscillazioni nervose, tendenti a sincronizzarsi coll'eccitazione che Broca e Richet ⁽²⁾ hanno messo in evidenza nei cani raffreddati con iniezioni di cloralosio: ma siccome in seguito vidi che il fatto non era costante, anzi molto raro e che quando compariva durava pochissimo, mi parve più razionale ammettere che esso

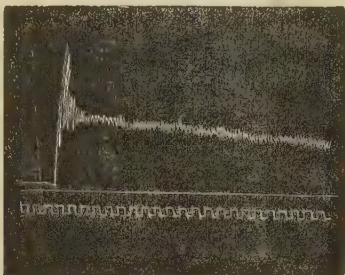


FIG. 4. — Riflesso del padiglione. Frequenza degli stimoli acustici $\frac{1}{6}$ m''. Tempo 1 m''.

dipendesse da passeggero oscillazioni nell'intensità dello stimolo acustico. Infatti, a seconda che il punto colpito del corpo sonoro è in uguale o contrario movimento del corpo che lo colpisce, lo stimolo acustico sarà accresciuto o diminuito; ora se il fenomeno assume causalmente una certa periodicità, anche nel riflesso si potrà vedere un alternarsi di contrazioni forti e deboli.

Se confrontiamo i tracciati del riflesso del padiglione provocato con stimoli di media frequenza coi miogrammi comuni, ottenuti facendo agire degli eccitamenti elettrici direttamente sul muscolo; apparisce questa differenza: che mentre nei miogrammi comuni per effetto della sommazione degli eccitamenti, la eccitabilità muscolare sul principio aumenta e la curva si fa più alta, nei tracciati del riflesso auricolare la curva sul principio diminuisce, e solo quando la frequenza degli stimoli è tanto forte da eccitare un nuovo riflesso quando l'antecedente è ancora nel periodo dell'ascensione, noi possiamo verificare sull'inizio del tracciato un leggero innalzamento della curva.

Questo indebolimento che subiscono i primi atti riflessi è un effetto della fatica? Io credo che due altre sieno le cause.

(1) G. Fano, *Contributo allo studio dei riflessi spinali*. R. Accad. dei Lincei, 1902, pag. 468.

(2) A. Broca e Ch. Richet, *Période refractaire dans les centres nerveux*. Comp. Rend. de l'Acad. des Sciences, 1897. — Ibid. *Reflexes provoqués par des excitations acustiques*. Comp. Rend. de la Soc. de Biologie, 1897.

Gli stimoli acustici di cui mi servivo, erano, come dimostrai, tutti eguali per intensità e altezza, ma per quanto brevi perchè prodotti da un solo urto del martellino sulla campana, non erano istantanei come avrebbe potuto essere uno stimolo elettrico. Per un tempo relativamente lungo (2-3 m'') continuavano a partire dalla campana percossa dalle onde sonore gradatamente decrescenti d'ampiezza. Perciò se l'intervallo fra il primo e il secondo stimolo è minore della durata dello stimolo stesso, il secondo incomincerà che il primo non è ancora finito, e siccome noi percepiamo solo la differenza (positiva o negativa) fra due sensazioni consecutive, ne viene che il secondo stimolo darà un riflesso minore. Così dicasi per alcuni degli stimoli successivi che avranno un effetto tanto minore quanto maggiore e il suono residuo degli stimoli già avvenuti, ma più o meno presto secondo la frequenza, questo suono residuo rimarrà stazionario e allora anche tutti gli stimoli avranno un'azione minore, ma costante. Aumentando la frequenza degli stimoli il fenomeno è più evidente, mentre abbreviandola diminuisce di un po'.

La seconda causa va ricercata nel meccanismo di funzione dell'organo dell'udito stesso: quando uno stimolo sonoro arriva all'orecchio, produce una contrazione riflessa del muscolo tensore, proporzionale all'intensità e altezza dello stimolo stesso, e che dura tutto il tempo dello stimolo. L'effetto di questa contrazione è lo stiramento all'indietro della membrana del timpano con aumento della sua tensione e secondariamente anche della pressione nell'orecchio medio, come hanno messo in evidenza le lunghe ricerche sperimentali del Secchi. È naturale che se l'intervallo fra due sensazioni è minore della durata del riflesso del tensore, cioè della durata dello stimolo stesso, il secondo eccitamento colpisce la membrana del timpano ancora tesa e verrà riflesso in proporzioni maggiori, la sensazione e il riflesso del padiglione saranno minori. Ma anche le tensione della membrana, come l'intensità dello stimolo arrivato a un certo punto rimarrà stazionaria e costanti saranno la sensazione e il riflesso del padiglione; nel tracciato a questo punto incomincerà la fase costante.

Se si diminuisce l'intensità dello stimolo, si può aumentare anche la durata dello stimolo stesso e la frequenza, chè la diminuzione delle contrazioni riflesse è poco evidente. Porciò possiamo ritenere che questa diminuzione automatica della sensazione entri in azione solo quando lo stimolo ha una certa intensità.

Qualche cosa di simile succede negli ergogrammi volontari; in essi il Treves ⁽¹⁾ vide che se il peso è ultra massimale, la curva della fatica va rapidamente decrescendo, mentre se il muscolo è caricato col peso massimo

(1) Treves, *Sulle leggi del lavoro muscolare*. Atti R. Accad. Scienze di Torino, vol. 33, 1897-1898 e Archivio delle scienze mediche, vol. 22, 1898.

terminale o col sub massimo, essa si continua nella fase del lavoro costante. Nel lavoro volontario diminuire il carico, equivale diminuire lo stimolo nervoso.

Gli eccitamenti acustici da me usati, erano per il riflesso del padiglione ultra massimali, perciò si può ammettere che per le due cause suddette gli stimoli venissero resi sub-massimali e che perciò il riflesso del padiglione potesse continuarsi senza stancarsi nella fase costante.

Riconosciuta una parte costante per la forza delle contrazioni nel riflesso del padiglione, deveasi però notare come si vede nel tracciato 3, che in ultimo dopo essersi ripetute le contrazioni 2 o 3 mila volte, apparisce una diminuzione nella loro forza. Probabilmente è questa una fatica centrale dei riflessi.

Chimica fisica. — *Sulle relazioni fra le proprietà dei vari corpi come solventi crioscopici e le loro costanti di cristallizzazione* ⁽¹⁾. Nota II di G. BRUNI e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Tutti coloro che hanno avuto occasione di eseguire misure crioscopiche, impiegando corpi di varia natura quali solventi, hanno notato come differente sia l'attitudine che le diverse sostanze mostrano a tale impiego, e come esse si comportino diversamente nel congelamento e specialmente nei fenomeni di soprafusione.

Nelle determinazioni usuali di peso molecolare si impiegano naturalmente come solventi soltanto quelle sostanze che a tale scopo meglio si prestano, cosicchè non occorre spesso nella loro esecuzione di fare le osservazioni suaccennate; le quali si presentano invece evidenti, numerose e svariate a coloro che per l'indole generale delle loro ricerche impiegano i corpi di natura la più differente come solventi crioscopici. Tali furono ad esempio le ricerche dei primi crioscopisti, i quali, allo scopo di verificare la validità e l'applicabilità generale delle leggi di Raoult e van't Hoff, sperimentarono sopra un notevole numero di solventi svariati (Paternò e Nasini, Beckmann, Eykman, Auwers).

Però le ricerche, nelle quali su più larga scala si ebbe occasione di osservare il comportamento di un grandissimo numero dei più disparati solventi, furono senza dubbio quelle che da oltre un decennio si vanno compiendo in questo Laboratorio per opera specialmente di F. Garelli e di uno di noi sulle

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

relazioni fra la costituzione chimica dei corpi e la loro attitudine a formare soluzioni solide. Infatti, su poco più di 100 sostanze di cui fu finora studiato il comportamento come solventi crioscopici, ne furono in queste ricerche impiegate oltre 80 di cui circa 60 per la prima volta.

Il differente comportamento dei varî solventi crioscopici oscilla fra due casi limiti: anzitutto quello dei corpi aventi (per servirci per ora di un'espressione un po' vaga) grande tendenza a cristallizzare, i quali quando vengono raffreddati si congelano o senza soprafusione, o con soprafusioni debolissime; inoltre, anche quando la temperatura del bagno esterno è di poco inferiore al punto di fusione, l'introduzione di un germe fa cessare immediatamente la soprafusione, mentre il termometro ritorna prontamente al punto di congelamento esatto. Sono questi i corpi più adatti a servire in pratica per le determinazioni crioscopiche come il benzolo, la naftalina ed in genere gli idrocarburi aromatici.

Vi sono sostanze colle quali si possono ottenere bensì soprafusioni abbastanza notevoli ed anche di parecchi gradi (acido acetico, acqua ecc.), ma che nondimeno forniscono letture assai precise pel fatto che l'introduzione di una particella cristallina provoca anche qui un congelamento rapido, ed un ritorno assai pronto del termometro alla temperatura di fusione. In tutti i corpi di questa categoria la presenza di germi cristallini non permette che si verifichi alcuna soprafusione.

L'altro caso limite è dato dai corpi nei quali i fenomeni di soprafusione si manifestano in misura assai più considerevole: in essi non solamente questa soprafusione può in assenza di germi raggiungere valori fortissimi (fino a decine di gradi), ma la stessa introduzione dei germi nel liquido fuso e sopraraffreddato non ne provoca l'immediata cristallizzazione e quindi non impedisce l'ulteriore discesa del termometro. Inoltre, una volta cominciata la cristallizzazione, il ritorno della temperatura al punto di congelamento è assai lento ed irregolare, talchè non è raro il caso che per veder risalire il termometro al punto di congelamento si debba attendere qualche decina di minuti. Con uno di tali corpi (l'anetolo) ebbero già a sperimentare parecchi anni sono Paternò e Nasini ⁽¹⁾, i quali espressero anzi con singolare precisione la differenza di comportamento che noi abbiamo ora tratteggiata. Finalmente noteremo che per questi corpi l'agitazione meccanica non giova, come per quelli dell'altra categoria, a rendere più rapida la cristallizzazione e più pronto il risalire del termometro, ma allorquando essa sia troppo frequente, riesce addirittura dannosa come ebbero già fra altri ad osservare Garelli e Montanari ⁽²⁾ a proposito dell'acetofenone.

Ed ora passiamo ad esaminare le cause alle quali si possono attribuire

⁽¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 1889, 208.

⁽²⁾ Ibidem., 1894, II, 245.

questi diversi comportamenti. Vari autori, ultimo fra i quali il Wyruboff⁽¹⁾, allo scopo di spiegare il fenomeno della soprafusione, emisero l'ipotesi che soltanto quelle sostanze che possono esistere in diverse modificazioni polimorfe siano in grado di dare delle soprafusioni, poichè queste sarebbero dovute all'esistenza di differenti sorta di molecole nel liquido. Questa affermazione in tale forma così generica apparisce già a prima vista poco verosimile.

Ma poichè le classiche ricerche di W. Ostwald⁽²⁾ hanno insegnato a distinguere nei fenomeni di soprafusione gli stati di *equilibrio metastabile* da quelli di *equilibrio instabile*, poteva apparire assai plausibile l'ipotesi che, mentre tutte le sostanze potessero dare la soprafusione instabile, lo stato metastabile fosse proprio delle sole sostanze polimorfe. In tal modo sarebbe spiegabile la distinzione fra solventi, già da noi descritta.

Noi abbiamo cercato di fare un raffronto fra le sostanze notoriamente polimorfe ed il loro comportamento crioscopico. (Come fonte principale pel polimorfismo, ci ha servito l'ottima ed estesa monografia di Arzruni: *Physikalische Chemie der Krystalle*).

Fra le sostanze studiate come solventi crioscopici solo sette erano state fin qui riscontrate sicuramente polimorfe: ora di queste, quattro appartengono bensì alla seconda categoria (m.cloronitrobenzolo⁽³⁾, benzofenone⁽⁴⁾, acido cinnamico⁽⁵⁾, e mentolo⁽⁶⁾), ma le altre tre sono indubbiamente da ascrivere alla prima categoria (trifenilmetano⁽⁷⁾, m.dinitrobenzolo⁽⁸⁾, e resorcina⁽⁹⁾). Dunque anche con tale ipotesi non si possono spiegare le cose in modo soddisfacente.

Attrassero invece la nostra attenzione i lavori di Tammann e dei suoi scolari sulla *velocità di cristallizzazione* e sul *numero dei germi* delle sostanze fuse, e noi ci siamo proposti di esaminare quali relazioni intercedano fra queste *costanti di cristallizzazione* ed i fatti di cui abbiamo parlato.

Da un primo esame dei risultati qualitativi o quantitativi delle esperienze di Tammann, risultò già evidente il nesso stretto che passa fra le costanti di cristallizzazione di un corpo ed i fenomeni di soprafusione. Quando cioè un corpo possiede una grande K. G. anche poco al disotto del suo punto di fusione, è evidente che il suo liquido nel rapido congelarsi cederà in brevi istanti tutto il calore di fusione e la cessazione della soprafusione sarà così

(1) Bull. Soc. chim. 1901, 105.

(2) Zeitschr. f. physik. Chemie. XXII, 289, 302.

(3) Ibidem. f. Kryst. I, 127.

(4) Ibidem. I, 125; XI, 80.

(5) Ibidem. I, 451; X, 329.

(6) Ibidem. physik. Chemie, XXVII, 597.

(7) Ibidem. f. Kryst. V, 472, 478; IX, 546.

(8) Pogg. Ann. 158, 241; Zeitschr. f. Kryst. VI, 55.

(9) Zeitschr. f. Kryst. I, 44; Groth, Physikal. Krystallographie, 2° Aufl. 464.

pronta e netta. In quanto all'entità del sopraraffreddamento raggiungibile, questa dipenderà piuttosto dal formarsi o no di germi spontanei nella massa fusa e dal numero dei medesimi; tale numero poi qualora sia notevole anche poco sotto il punto di fusione avrà anch'esso manifestamente un'influenza sul ritorno della temperatura al punto stesso. Se al contrario la sostanza impiegata possiede una piccola K. G. sempre a temperature vicine al suo punto di fusione, la temperatura potrà notevolmente abbassarsi sotto il punto stesso anche quando il liquido si trovi in presenza di germi cristallini; inoltre il ritorno del termometro al punto di congelamento avverrà lentamente, perchè anche lentamente vien ceduto il calore di fusione al bulbo. Tali fenomeni saranno ancor più accentuati quando alla piccola K. G. si aggiunga anche un K. Z. piccolo o quasi nullo.

Una conferma di quanto andiamo esponendo si trova già, come abbiamo detto, nei dati di Tammann. Tuttavia, sia per accertare ancor meglio la cosa, sia per vedere quali altre cause, oltre quelle già dette, potessero eventualmente influire sui fenomeni di soprafusione più volte ricordati, abbiamo voluto eseguire altre esperienze specialmente su sostanze già adoperate come solventi crioscopici. I risultati di queste esperienze furono già esposti nella Nota I. (Questi Rendiconti, 1903 2° sem. 119).

Ci proponiamo di raccogliere e di esporre sotto forma di tabelle i risultati delle ricerche degli sperimentatori precedenti e nostre, sia nel campo crioscopico, sia in quello delle costanti di cristallizzazione, a fine di rendere più evidenti le relazioni che abbiamo detto esistere fra questi due ordini di fatti. In queste tabelle indichiamo per tutti i solventi adoperati da noi, o pei quali ci è stato possibile ottenere informazioni sicure⁽¹⁾, il punto di fusione, la costante molecolare di abbassamento (e quindi implicitamente anche il calore di fusione), ed inoltre l'attitudine di essi ad essere impiegata come solventi. Esprimiamo tale attitudine dividendo i diversi solventi in quattro categorie, partendo dalla prima nella quale poniamo quelli che si prestano sotto tutti i rapporti nel modo migliore e danno cioè le misure nette e più costanti, e giungendo alla quarta nella quale trovano posto quei solventi il cui impiego è impossibile, o può condurre solo a risultati malsicuri. Nelle ultime due colonne aggiungiamo di confronto i dati relativi al numero dei germi (K. Z.) ed alla velocità di cristallizzazione (K. G.), notando che pel primo abbiamo adottata la classificazione in quattro categorie già proposta ed adoperata da Tammann secondo l'ordine decrescente del numero dei germi che si formano per un dato sopraraffreddamento. Per la velocità di cristallizzazione diamo, dove è conosciuta, quella massima, ed inoltre quella a pochi gradi sotto il punto di fusione.

(1) Dobbiamo queste informazioni quasi esclusivamente al nostro amico prof. F. Garrelli che ringraziamo vivamente.

Quando un dato nelle ultime due colonne non è accompagnato da alcuna indicazione, esso proviene da osservazioni nostre; le osservazioni di Tammann sono indicate con T., quelle di Friedländer e Tammann con F. T., e quelle di Bogojawlenski con Bog.

SOLVENTI	Abbassam. molecolare del punto di fusione	Punto di fusione	Osservazioni	Attitu- dine come solvente	K. Z.	K. G.
Acqua	18,5	0°	Dimorfo	II	—	—
Bromuro stannico . . .	280	30	—	I	—	—
" d'arsenico . . .	194	30	—	II	—	—
" d'antimonio . .	264	94	—	I	—	—
Ipoazotide	41	— 10	—	I	—	grande
Acido formico	27,7	8, 5	—	II	—	notevole
" acetico	39	17	—	I	—	grande
" butirrico	40 circa	— 4	—	II	—	—
" palmitico	44	60	—	III	I	minima
" stearico	45	64	—	III	I	"
" crotonico	65	72	—	II	II (T.)	—
" elaidinico	39	47	—	III	—	assai piccola
Anidride succinica . . .	63	118, 6	—	II	—	—
Ossalato dimetilico . . .	53	54	—	II	—	—
Succinato "	55,5	19, 5	—	I	—	—
Tartrato "	—	49	—	IV	—	minima
Racemato "	—	82	—	IV	—	piccola
Ioduro di metilene . . .	140 circa	4	—	IV	—	assai piccola
Bromoformio	144	8	—	I	—	grande
Bromuro d'etilene	118	8, 5	—	I	—	"
Uretano	51,4	48, 7	—	II	I (T.)	—
Benzolo	51	5, 5	—	I	—	grande
p. Xilolo	43	14	—	I	—	"
Naftalina	70	80	—	I	—	assai grande
Fenantrene	120	96	—	I	II (T.)	" "
Antracene	116,5	213	—	I	II (T.)	" "
Difenile	80	70	—	I	II (T.)	" "
Dibenzile	72	52	—	I	II	116,5 a 46°,4
Stilbene	83,8	124	—	I	III (T.)	assai grande

SOLVENTI	Abbassam. molecolare del punto di fusione	Punto di fusione	Osservazioni	Attitudi- ne come solvente	K. Z.	K. G.
Difenilmetano	67	26°	—	I	—	grande
Trifenilmetano	124,5	92	Dimorfo (i dati si riferi- scono alla forma stabile)	III	IV (T.)	17,6 a 81°; max. 20.0
p.p. Dimetildibenzile . . .	—	82	—	I	—	grande
p. Bromotoluolo	82	27	—	I	II (T.)	—
p. Iodotoluolo	100	35	—	II	—	—
p. Biclوروبenzolo	74,8	53	—	I	—	grande
p. Clorobromobenzolo . . .	98	67	—	I	—	"
p. Bibromobenzolo	124	89	—	I	I (T.)	"
s. Triclorobenzolo	87	63, 5	—	I	—	assai grande
α. Bromonaftalina	—	5	—	IV	—	assai piccola
β. Cloronaftalina	97	54	—	I	—	assai grande
β. Bromonaftalina	123	59	—	I	—	"
β. Iodonaftalina	150	54	—	II	—	grande
Nitrobenzolo	70	5	—	II	—	—
m. Dinitrobenzolo	98	90	Dimorfo (i dati si riferi- scono alla forma stabile)	II	II (T.)	a 80°, 1090 (Bog.)
m. Cloronitrobenzolo . . .	—	stab. 44 lab. 23	Dimorfo mo- notropo	IV	stab. IV lab. I	circa 150 (variabile) assai piccola
m. Bromonitrobenzolo . . .	—	stab. 54 lab. ?	Dimorfo	IV	stab. IV lab. III	8,1 a 42°,6 675 ca. a 22°
o. Bromonitrobenzolo . . .	—	42	—	IV	III (T.)	1,3 ca. a 30°
1.2.4. Clorodinitrobenzolo .	—	stab. 50 lab. 43 stab. 38°,8	Dimorfo	IV	stab. III lab. IV	max. 3,7 a 18° 32,0 a 18°
1.3.4. Clorodinitrobenzolo .	—	lab. I 37,7 " II 36,3 " III 28	Tetramorfo	IV	IV — — II	0,066 a 22°,5; 0,49 a 12° — — 3,0 a 0°; 1,33 a 12°
α. Nitronaftalina	stab. 91 lab. —	61 52	Dimorfo mo- notropo	stab. III lab. —	IV I	3,2 a 46°; 11,2 a 36° 103 ca. a 31°
Azossibenzolo	85	36	—	III	—	piccola
Azobenzolo	82,5	69	—	I	I (T.)	187 a 61°; max. 570 (F.T.)
p. Toluidina	53	39	—	II	—	—
α. Naftilammina	79	50	—	III	III	62,7 a 14°; 14,0 a 39°
Difenilammina	86	54	—	II	III	96 a 42°; max. 112
Benzilanilina	87	36	—	III	III (T.)	—
Fenolo	75	41	—	I	II (T.)	assai grande

SOLVENTI	Abbassam. molecolare del punto di fusione	Punto di fusione	Osservazioni	Attitu- dine come solvente	K. Z.	K. G.
p. Cresolo	75	36°	—	II	—	grande
Timolo	83	48	—	III	—	—
β. Naftolo	112,5	121	—	I	II (T.)	assai grande
s. Tribromofenolo . . .	204	95	—	I	—	"
Anetolo	62	20	—	IV	IV	6,0 a 11°; max. 180
Apiolo	—	stab. 30 lab. —	—	stab. IV lab. —	IV (T.) (T.)	2,4 a 24°5; max. 7,7 —
Isoapiolo	80	55	—	III	I	1,3 a 48°; max. —
Resorcina	65	110	Dimorfo (i dati si riferi- scono alla forma stabile)	II	IV (T.)	grande
m. Nitrobenzaldeide . .	—	58	—	IV	III (T.)	—
p. "	70	107	—	II	—	—
α. Benzaldossima . . .	—	36	—	IV	IV	minima
Benzilidenanilina . . .	—	56	—	IV	IV	3,5 a 45°; max. —
Acetofenone	56,5	19,5	—	III	—	—
Benzofenone	stab. 98 lab. —	48,1 26	Dimorfo mo- notropo	stab. IV lab. —	IV (T.) IV (T.)	12,5 a 40°: max. 55,6 (F.T.) —
Acido benzoico	78,5	122,5	—	II	II (T.)	assai grande
" fenilacetico	90	79	—	II	II (T.)	—
" fenilpropionico . . .	89,5	49	—	II	II (T.)	44,4 a 44°; max. 300 (F.T.)
Anidride benzoica . . .	—	42	—	IV	IV (T.)	30 ca. (variabile F.T.)
Benzoato fenilico . . .	—	71	—	III	—	—
Salolo	—	43	—	IV	IV	1,2 a 34°5; max. 4,0 (F.T.)
p. Bromobenzoato metilico	84	81	—	II	—	—
Cinnamato metilico . . .	71	36	—	II	—	—
Cloruro di ftalile	98,5	12	—	IV	—	assai piccola
Etere ftalaldeidico . . .	60,5	66	—	III	—	—
Mentolo	124	42	Dimorfo (i dati si riferi- scono alla forma stabile)	IV	III (T.)	0,2 a 35°; max. 11 (Bog.)
Canforossima	—	120	Dimorfo enantiotropo	IV	—	—
Clorocanfora	—	93	vedi Nota 1 ^a	IV	III	—
Bromocanfora	—	76	—	I	II	980 ca. a 62°5
Carbazolo	123	286	—	I	—	assai grande
Chinossalina	88,5	27	—	I	II	"

I risultati di questo raffronto riassuntivo si possono concretare nel modo seguente:

1. Non hanno nessuna influenza sull'attitudine di un corpo a servire come solvente crioscopico nè il calore latente di fusione, nè di conseguenza la costante di abbassamento molecolare.

2. Non si possono per ora rilevare relazioni generali fra il comportamento ora detto e la costituzione chimica dei corpi. L'unica regolarità comprendente un notevole numero di sostanze finora osservata è la seguente: che gli idrocarburi aromatici sono quasi senza eccezione solventi della prima categoria: hanno grande K. G., danno fenomeni di fusione assai limitati ed assai netti e si presentano sotto una sola forma cristallina. L'unica eccezione è data dal trifenilmetano che è dimorfo ed appartiene alla III categoria.

3. La velocità di cristallizzazione ed il numero dei germi sono i fattori che presentano la massima influenza determinante e dalla loro combinazione risulta il carattere complessivo di un corpo come solvente crioscopico. È ovvio che il valore di tali costanti, che deve esser preso in considerazione, non è già il valore massimo che esse assumono a temperature per lo più notevolmente distanti dal punto di congelamento, ma bensì quello che si riferisce a temperature poco distanti dal punto stesso. Un esempio tipico è dato dall'anetolo, che è come solvente da porre nella IV categoria nonostante che esso raggiunga 20 gradi sotto il suo punto di congelamento la notevole K. G. di 180 mm., poichè a 9 gradi sotto quel punto tale velocità non è che di 6 mm. al 1'. In genere si può dire che delle due costanti in questione quella che ha un'influenza maggiore è la K. G., poichè si vede che molti corpi anche con K. Z. assai limitata sono tuttavia ottimi solventi. D'altra parte però anche corpi con K. Z. molto grande possono essere discreti solventi, pure avendo piccola K. G.: un esempio ce ne è fornito dall'acido stearico che già 3 o 4 gradi sotto il punto di fusione ha un fortissimo numero di germi.

Un fattore che ricorre assai di rado, ma del quale si deve tuttavia tener conto, è la variazione della K. G. in seguito a ripetute fusioni; ed effettivamente i due corpi pei quali questo fenomeno venne finora osservato (anidride benzoica e m.cloronitrobenzolo) sono assolutamente inadatti alle ricerche crioscopiche.

Notiamo finalmente che la presenza di sostanze disciolte (che ricorre sempre nelle determinazioni crioscopiche) diminuisce la velocità di cristallizzazione del solvente; ne segue che si avrà una graduale variazione del comportamento del solvente rispetto ai sopraraffreddamenti mano a mano che la soluzione si riscontra. È difatti sperimentalmente noto che quando si operi con solventi a grande tendenza di cristallizzazione, coi quali quando sono puri, difficilmente si riesce ad ottenere la soprafusione necessaria ad una

buona lettura, queste si ottengono assai più facilmente dopo l'introduzione della sostanza sciolta. Ed è pure noto come colle soluzioni molto concentrate è spesso assai difficile eseguire letture anche mediocrementemente soddisfacenti.

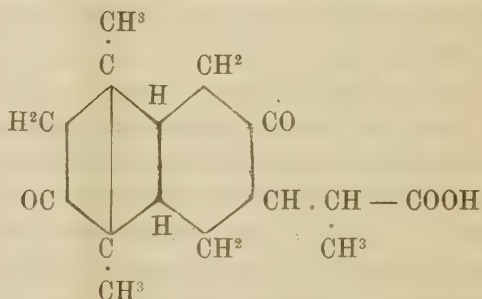
4. Resta confermato quanto afferma Tammann riguardo alle modificazioni polimorfe, e cioè che ognuna delle modificazioni cristalline di un corpo ha la sua propria K. G., e che questa velocità non ha un rapporto fisso con la stabilità o labilità delle forme stesse. E così mentre vi sono dei corpi, come il m.cloronitrobenzolo, nei quali la forma stabile ha una K. G. di gran lunga maggiore di quella della forma labile, ve ne hanno altri (mibromonitrobenzolo, α -nitronaftalina) nei quali si verifica il fatto inverso, ed infine per talune sostanze (1.2.4.clorodinitrobenzolo) le curve della K. G. si tagliano (Nota I, fig. 2).

5. Il fatto che una sostanza si presenti sotto due o più modificazioni non sembra avere un'influenza generale sui fenomeni che accompagnano il congelamento. Questa influenza si farà sentire o no a seconda dell'intervallo di temperatura che intercede fra i punti di fusione delle diverse modificazioni: se cioè ad esempio una sostanza è dimorfa e le due modificazioni hanno punti di fusione assai vicini fra di loro, non è impossibile che all'atto del congelamento la cristallizzazione segua ora in una forma ora in un'altra con conseguenze facilmente immaginabili. La qualcosa sarà invece da escludersi quando i punti di fusione stessi differiscono fra loro di molti gradi. Abbiamo già notato che i corpi a grande K. G. si presentano in generale sotto una sola forma, ed invero i dati finora noti confermano tale osservazione; tuttavia si può osservare che tale fatto è forse dovuto alle difficoltà sperimentali che si incontrano con tali sostanze. Difatti da un corpo fuso le modificazioni labili si ottengono raffreddando rapidamente in modo da portarlo a temperature in cui i rapporti di stabilità siano invertiti, oppure K. G. e K. Z. della forma stabile siano assai diminuiti. Ora quanto più sono elevati per una sostanza i valori di queste sostanze, tanto più difficile sarà oltrepassare il campo "pericoloso" senza che intervenga effettivamente la cristallizzazione stabile.

Con quanto abbiamo esposto non crediamo di avere esaurito l'argomento e proseguiremo le esperienze su molte delle sostanze non ancora studiate.

Chimica. — *Ricerche sulla Parasantonide e sull'acido Parasantonico* ⁽¹⁾. Nota I di L. FRANCESCONI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Dopo di aver dimostrato che l'acido Santonico ha la seguente formula di costituzione ⁽²⁾



e che l'acido Metasantonico è un suo stereoisomero, mi parve interessante indagare quella della Parasantonide e dell'acido Parasantonico, per origine con entrambi strettamente legati. Queste due sostanze eransi ottenute dal Cannizzaro nel 1878 ⁽³⁾ ed egli ne aveva già stabilita la composizione e le reciproche relazioni, ma per ciò che riguarda il loro comportamento chimico e l'interpretazione della genesi della parasantonide dagli acidi santonico e metasantonico, poco o nulla ancora potevasi dire. Da molto tempo io mi sto occupando di esse e vi ho eseguite numerose esperienze ⁽⁴⁾ delle quali faranno oggetto di alcune Note le seguenti, che sole mi diedero positivi risultati.

Sulla *Parasantonide*. — 1° Azione dell'ammoniaca. 2° Azione dell'idrossilammina a freddo ed a caldo.

Sull'*Acido Parasantonico*. — 1° Azione dell'idrossilammina. 2° Azione del Bromo.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Gazz. Chim. It. XXIX, p. II, pag. 181.

⁽³⁾ R. Acc. Lincei 1878, vol. II, serie III.

⁽⁴⁾ La parasantonide e l'acido parasantonico ossidati con l'acido cromatico bruciano totalmente. L'acido parasantonico col permanganato in soluzione alcalina dà prodotti vischiosi ed acido ossalico. Con le amalgame di alluminio e di sodio e con polvere di zinco in soluzioni acide, rimangono inalterati. Col sodio metallico sulla soluzione dell'acido nell'alcool amilico, si ottengono prodotti vischiosi.

Parasantonide $C^{15}H^{18}O^3$.

La parasantonide necessaria per tutte le ricerche è stata sempre ottenuta col metodo di Cannizzaro e Valente⁽¹⁾, cioè per ebollizione prolungata dell'acido santonico (gr. 100) nell'acido acetico *glaciale* (cc. 500), distillazione di quest'ultimo e riscaldamento del residuo a 260°-300° (per 5 o 6 ore).

La parasantonide in parte distilla e si ricondensa in una massa vischiosa cristallizzabile per mezzo dell'etere; in parte rimane nel residuo dal quale si ottiene pure cristallizzata per mezzo dello stesso solvente.

Le soluzioni eteree debbono però agitarsi con soluzione di carbonato sodico al fine di separarla dalla parte acida non trasformata, che è un miscuglio di acido santonico ed *in quantità predominante di acido metasantonico*. Questo miscuglio può utilizzarsi per altra preparazione.

La resa varia col modo del riscaldamento e con la concentrazione dell'acido acetico; può essere inferiore al 10 %, ma può anche raggiungere il 30 %.

La Parasantonide si può anche ottenere col medesimo procedimento, più facilmente e con rendita maggiore dall'acido metasantonico; *essa deve considerarsi come un prodotto di trasformazione di questo acido stereoisomero del santonico* (2)

La parasantonide cristallizza facilmente dai comuni solventi in grossi cristalli rombici.

Fonde a 110°, è destrogira (3) ed in soluzione cloroformica

$$\alpha_D = + 891^{\circ},7.$$

Avendone determinato il peso molecolare l'ho trovato corrispondente alla formula semplice



1° Metodo crioscopico

solvente, <i>acido acetico</i>	gr.	17,293
sostanza	"	0,5834
abbassamento		0°,52

da cui

$$M = 251 \quad \text{calcolato} = 246$$

(1) Loco citato.

(2) Francesconi, Gazz. Chim. 25, p. II, pag. 461.

(3) Nasini, Gazz. Chim. 13, pag. 145.

2° Metodo ebulliscopico

solvente, <i>alcool etilico</i>	gr.	15,699
sostanza	"	0,9172
innalzamento 0°,287		

da cui

$$M = 230 \quad \text{calcolato } 246.$$

La parasantonide assumendo gli elementi dell'acqua tanto per mezzo degli alcali che per mezzo dell'acido cloridrico, si trasforma in acido parasantonico (fus. 170°) i di cui eteri metilico ed etilico cristallizzano in prismi trimetrici ⁽¹⁾ e fondono a 183°,84 il primo, ad a 172° il secondo. Dall'acido parasantonico si può facilmente riottenere la parasantonide coll'anidride acetica. Per questi fatti la parasantonide è da considerarsi come il lattone dell'acido parasantonico.

È noto che pur conducendo l'operazione come sopra si è detto, se il riscaldamento del residuo si limita a 180°, allora si forma un altro isomero della santonina, cioè la santonide fusibile a 127° ⁽²⁾ la quale si presenta in cristalli trimetrici ed è pure fortemente destrogira ⁽³⁾.

$$\alpha_D = + 744,61$$

Il comportamento di questa sostanza, per quanto finora è noto, è però tanto simile a quello della parasantonide da essere autorizzati a ritenerla come un suo stereoisomero; come pure stereoisomero dell'acido parasantonico può ritenersi l'acido *isosantonico* ⁽⁴⁾ che da essa si ottiene tanto per mezzo degli alcali, che per mezzo dell'acido cloridrico.

L'acido isosantonico si presenta in cristalli lucenti fus. 152°, il suo potere rotatorio in soluzione cloroformica

$$\alpha_D = - 73°,92$$

ed i suoi eteri metilico ed etilico costituiscono grossi cristalli di apparenza porcellanica e fondono rispettivamente a 69-70° ed a 76°.

Per il primo

$$\alpha_D = - 50°,2.$$

Dall'acido isosantonico con anidride acetica si riottiene la santonide.

Nella preparazione di questa sostanza si ha piccola rendita, raramente superiore al 5% e l'acido che rimane inalterato è l'acido santónico puro.

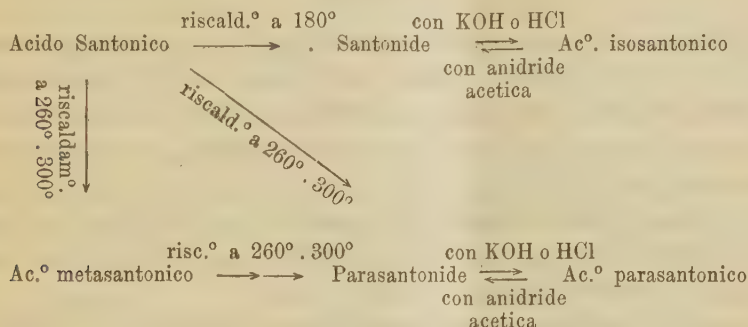
(1) Strüver, Gazz. Chim. 8, pag. 343.

(2) Cannizzaro e Valente, loco citato.

(3) Nasini, Gazz. Chim. 13, pag. 149.

(4) Francesconi, Gazz. Chim. 25, p. II, pag. 461.

Ciò sta a dimostrare che essa ne è il prodotto immediato di trasformazione; come la parasantonide è l'analogo derivato dell'acido metasantonico. I loro rapporti genetici sono espressi dal seguente quadro:



Conoscendosi la formola di struttura dei due primi termini, a me parve indifferente studiare l'una o l'altra serie e credei di dover scegliere la seconda per la sola ragione che la parasantonide si ottiene con una resa maggiore della santonide, ed avrei dovuto perciò compiere un lavoro meno penoso, alfine di prepararmi il necessario materiale di partenza.

Intendo però, dopo di avermi tracciata la via collo studio della parasantonide e dell'acido parasantonico, di intraprendere quello del suo isomero e del corrispondente acido, l'isosantonico.

Azione dell'ammoniaca sulla parasantonide.

Parasantonin-imide $C^{15}H^{19}O^2N$. — Questo composto il quale differisce dalla parasantonide per avere un *imide* al posto di un atomo di ossigeno, si ottiene saturando la soluzione alcoolica della parasantonide con ammoniaca gassosa. Dopo circa due giorni se ne separa la maggior parte in grossi cristalli duri lucenti. È una sostanza poco solubile nell'etere, facilmente nell'alcool e nell'etere acetico; fonde a $216^\circ-17^\circ$.

Analisi:

sost. gr. 0,2535 — CO^2 gr. 0,6827 — H^2O gr. 0,1829
 " " 0,3140 — N. cc. 18 — T = 14,5 — H = 767

da cui:

	Calcolato per $C^{15}H^{19}O^2N$	Trovato
C %	73,47	73,44
H "	7,75	8,01
N "	5,71	6,79 (1).

(1) I derivati azotati della santonina, pur avendo tutti i caratteri che garantiscono la purezza di una sostanza, nelle determinazioni dell'azoto hanno dato spesso dei valori eccessivamente superiori al calcolato; non ostante che si siano fatte ripetutamente e con ogni

Elevatissimo è il suo potere rotatorio (¹). Sost. gr. 0,6687 in 25 cc. di alcool, in un tubo di 220 mm. deviarono di 66°,81 a destra da cui

$$\alpha_D = + 1135^\circ$$

È solubile nell'acido cloridrico concentrato e ne cristallizza inalterata; resiste alla potassa diluita e fredda, ma si scioglie nella potassa concentrata e bollente, svolgendo ammoniacca e riproducendo l'acido parasantonico.

Non sono riuscito ad averne un composto nitroso; ne ho però avuto un *derivato acetilico*: $C^{17}H^{21}O^2N$.

Per ottenere questo composto si discioglie gr. 1 di imide in circa 7 od 8 cc. di anidride acetica, si riscalda a ricadere per due o tre ore e si distilla quindi l'anidride acetica nel vuoto a bm.

Il residuo vischioso, che in breve diviene cristallino, si riprende con etere, si raccoglie su filtro e si lava.

Dall'etere anidro cristallizza in aghetti lucenti: fus. a 169°-70. È facilmente solubile nell'etere acetico e nell'alcool.

Analisi:

sost. gr. 0,2302 — CO^2 gr. 0,5984' — H^2O gr. 0,1589

" " 0,2558 — N cc. 11,5 — T = 21° — H = 757

da cui

	Calcolato per $C^{17}H^{21}NO^2$	Trovato
C %	71,08	70,89
H "	6,30	7,66
N "	4,87	5,09

Potere rotatorio. — Sost. gr. 0,3258 disciolti in 25 cc. di alcool (T = 25°) in tubo di 220 mm. deviarono di 20°43 a destra; da cui

$$\alpha_D = + 697^\circ,2$$

Riscaldato con potassa alcoolica dapprima ridà l'imide, poi l'acido parasantonico.

Debbo notare sin da ora che la santonina a differenza della Parasantonide non reagisce con l'ammoniaca alcoolica.

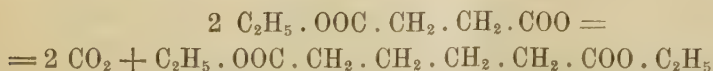
cura, mescolando la sostanza con ossido di rame e ponendo a guardia dell'estremità della canna una e qualche volta due spirali di rete di rame, ridotte con l'idrogeno. Ciò malgrado le formule sono giustificate in ogni caso o dai risultati analitici per il carbonio e l'idrogeno, o dalla stessa genesi della sostanza.

(¹) Il potere rotatorio di questa sostanza è superiore a quello di tutti i derivati della santonina, che pur sono da mettersi tra le sostanze le più otticamente attive.

Chimica organica. — *Sintesi elettrolitica dell'acido glutarico* ⁽¹⁾. Nota di L. VANZETTI ed A. COPPADORO, presentata dal Socio G. KOERNER.

Nel corso di alcune ricerche, che presentemente ci occupano e che in seguito verranno pubblicate, avendo avuto occasione di preparare acido adipico col metodo elettrolitico e d'altra parte occorrendoci quantità rilevanti di acido glutarico, abbiamo tentato di applicare il metodo stesso per ottenere quest'ultimo.

Gli acidi bibasici della serie dell'acido ossalico, a numero pari di atomi di carbonio, a cominciare dal succinico, si possono preparare elettroliticamente seguendo le indicazioni di Crum Brown e Walker ⁽²⁾; si fa l'elettrolisi del sale monopotassico dell'etere monoetilico di un acido della serie stessa (escluso l'ossalico) e, profittando del fatto che il residuo alcoolico del gruppo etereo rende elettroliticamente inattivo il carbossile cui si trova fissato, si ottiene l'etere dietilico di un omologo a catena normale, in cui il numero dei CH₂ intermedi è raddoppiato. Questo metodo di preparazione si è applicato con successo per ottenere l'acido adipico puro e come tale è ancor oggi preferito, perchè elude la necessità di procedere ad una separazione, talora lunga e difficile, dai prodotti secondari che contemporaneamente si formano seguendo altre vie di preparazione. Si elettrolizza una soluzione acquosa concentrata di succinato etil-potassico C₂H₅.OOC.CH₂.CH₂.COOK: in questa soluzione si formano gli ioni K⁺ e C₂H₅.OOC. $\overline{\text{CH}_2}$.CH₂.COO⁻; quest'ultimo al passaggio della corrente migra all'anodo, dove avviene la reazione:



si ha dunque formazione dell'etere dietilico dell'acido adipico. Analogamente si possono ottenere tutti gli omologhi di questa serie a numero pari di atomi di carbonio, come i due citati autori dimostrarono ⁽³⁾. Ulteriori ricerche di W. v. Miller e J. Hofer ⁽⁴⁾ determinarono meglio le condizioni per ottenere il miglior rendimento e dimostrarono inoltre che, applicando una rea-

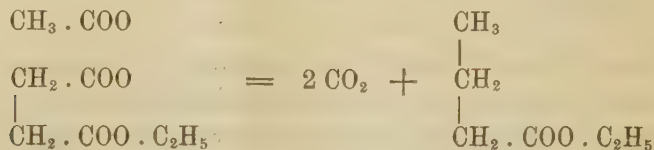
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica organica della R. Scuola superiore d'agricoltura di Milano.

⁽²⁾ Liebig's Ann. 261, pag. 107, 1891.

⁽³⁾ Liebig's Ann. l. c. e 274, pag. 41, 1893; v. anche G. Komppa, Centr. Bl. 70, II.

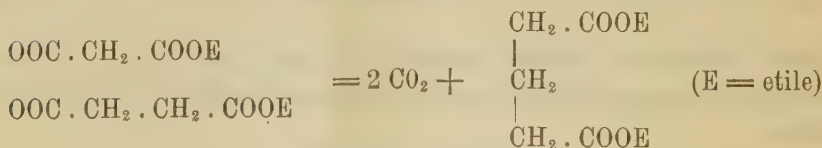
⁽⁴⁾ Berl. Ber. 27, pag. 461 1894; e 28, pag. 2427, 1895.

zione analoga, si possono ottenere anche acidi monocarbonici della serie grassa, coll'elettrolisi di soluzioni contenenti un sale alcalino di un acido monocarbonico ed un sale alcalino dell'estere monoalchilico di un acido bicarbonico; così, per esempio, dalla elettrolisi di una soluzione di acetato potassico e succinato etilpotassico, si può avere l'etere etilico dell'acido butirrico:



Ciò dimostra la possibilità di ottenere nuovi acidi da soluzioni contenenti un miscuglio di sali alcalini. Questo metodo di preparazione generale da essi applicato anche in altri casi (introduzione di iodio, di gruppi nitro, formazione di chetoni, dichetoni ecc.) (1) e usato da diversi altri autori (2), fu da noi adoperato per ottenere elettroliticamente l'acido glutarico; non già perchè si credesse di poter sostituire con vantaggio questo metodo a quello sintetico di preparazione in cui si parte dall'alcool allilico (3), ma piuttosto per verificare l'andamento della reazione elettrolitica, quando nella soluzione si trovino al polo positivo, di fronte l'uno all'altro, residui differenti.

La reazione tra gli anioni che dà luogo alla formazione del glutarato dietilico, qualora si sottoponga alla elettrolisi una soluzione concentrata di malonato e succinato etil-potassico, è dunque la seguente.



Si poteva però prevedere che trovandosi di fronte i due anioni suindicati, avrebbero dovuto formarsi tre prodotti differenti e cioè: succinato, adipinato e glutarato dietilico, a seconda che, dopo avvenuta la scarica e la separazione di CO_2 , si fossero uniti a loro resti di nome eguale, o di nome diverso.

L'esperienza dimostra che la reazione va appunto in questo senso.

(1) H. Hofer, Liebig's Ann. 33, pag. 650, 1900.

(2) J. Walker e W. Cornack, Centr. Bl. 71, I, 770, 1900; Walker e Henderson; Journ. chem. Soc. 69, 337; 69, 748; v. Jahresber. Elektrochemie III, pag. 294, 1897.

(3) Markownikow, Liebig's Ann. 182, 341; Reboul, Ann. d. Chim. [5], 14, 501.

Parte sperimentale.

Il malonato etil-potassico fu preparato secondo il metodo proposto da Freund ⁽¹⁾, col quale si ottiene facilmente allo stato di assoluta purezza (una determinazione di potassio sopra un campione, due volte cristallizzato, servì di controllo). Il succinato etil-potassico fu preparato invece come suggeriscono Brown e Walker ⁽²⁾; con questo metodo lo si ottiene solamente in soluzione acquosa, misto a poco succinato bipotassico. Ma poichè la presenza di quest'ultimo sale non ha alcuna influenza sull'andamento dell'elettrolisi, tale modo di preparazione è sufficiente allo scopo.

Della soluzione però deve esser nota la concentrazione in etere-sale e questa si determina, pesando una certa quantità della soluzione stessa — da cui si è previamente estratto con etere il succinato bietilico eventualmente non saponificato — aggiungendo un eccesso di soluzione di KOH a titolo noto e facendo bollire in modo da trasformare tutto l'etere-sale in sale bipotassico. Si titola con un acido l'eccesso di potassa adoperata e si ha così la quantità di KOH che è stata necessaria per la saponificazione completa dell'etere-sale e poichè per una molecola di quest'ultimo è necessaria una molecola di idrato alcalino, se ne deduce tosto la concentrazione della soluzione.

L'elettrolisi fu fatta secondo quanto Miller e Hofer consigliano per la preparazione dell'etere adipico ⁽³⁾, in un apparecchino analogo a quello da essi descritto in una precedente Memoria ⁽⁴⁾, ma più semplice e di facilissima costruzione. Esso è costituito da due matraccini di vetro a pareti piuttosto grosse, della capacità di 60 cc., ognuno dei quali ha un'apertura laterale smerigliata in modo che possano combaciare perfettamente l'uno sull'altro.

Si fa aderire fra queste due aperture, con una leggera guarnizione di gomma, un pezzo di carta pergamena, la quale serve di membrana per dividere il liquido anodico da quello catodico; una morsetta speciale metallica serve a tenere insieme i due matraccini.

Per la bocca di essi si introducono gli elettrodi: un filo grosso di platino avvolto a spirale serve per anodo, ed una lamina pure di platino per catodo. Intorno all'anodo si versa la soluzione mista di etere-sale malonico e succinico, presi in quantità equimolecolari, ed avente una concentrazione

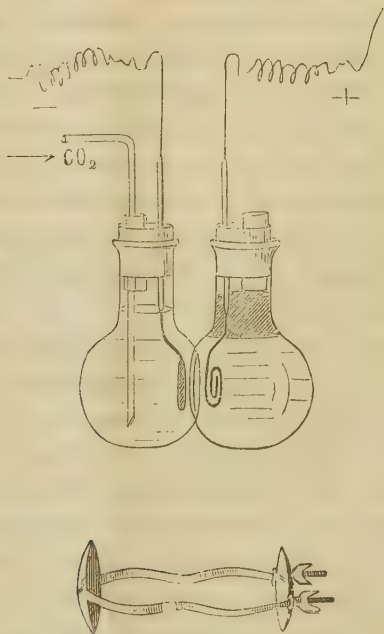
(1) Berl. Ber. 17, pag. 780, 1884.

(2) Liebig's Ann. 261, pag. 117, 1891; v. anche Miller e Hofer, Berl. Ber. 28 pag. 2431, 1895.

(3) Loco citato.

(4) Berl. Ber. 27, 1894, pag. 461.

tale che per una parte di acqua vi sia una parte, od una e mezza di etere-sale; intorno al catodo si fa arrivare una soluzione di carbonato potassico al 30 % (concentrazione a cui risponde la massima conducibilità); in questa, durante l'elettrolisi, si fa passare una corrente lenta di anidride carbonica,



la quale ha lo scopo di ripristinare il carbonato alcalino, decomposto dalla corrente elettrica, per la migrazione dei resti CO_3 , che si portano all'anodo, dove si uniscono agli ioni K^+ formatisi per la decomposizione dell'etere-sale, dando luogo a formazione di carbonato potassico.

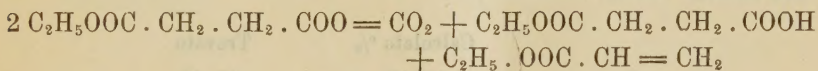
L'apparecchio veniva immerso in un bagno d'acqua fredda corrente, per impedire un soverchio riscaldamento della soluzione, il quale andrebbe a scapito del rendimento.

La tensione da noi costantemente usata fu di 10 volt, mentre l'intensità variava da 3 a 5 Amp. e la temperatura si manteneva, nel liquido reagente, vicino ai 30° . Mano a mano che si separava nella parte superiore della soluzione lo strato oleoso di etere, esso veniva tolto per aspirazione con una pipetta e veniva sostituito con una corrispondente quantità di soluzione; in questo modo l'operazione procede ininterrotta e si può calcolare che 100 gr. di miscuglio di etere-sale malonico e succinico, venivano decomposti in 9 ore dando 50 gr. di olio.

Evidentemente quest'ultimo è nella massima parte un miscuglio dei tre eteri; succinico, glutarico, adipico; esso inoltre contiene delle tracce di un

altro etere, che da alcune proprietà sembra quello di un acido non saturo, e che si forma anche nell'elettrolisi del solo succinato etil-potassico, allorchè si prepara l'etere adipico (1). Esso si elimina riscaldando la massa sopra 100°; ma data la piccolissima quantità in cui si forma, non ci fu possibile identificarlo. La formazione di questo etere non saturo non stupisce punto se si pensa che nell'elettrolisi dei sali alcalini degli acidi organici ha luogo quasi sempre formazione di composti non saturi (2). L'analogia completa la troviamo nell'elettrolisi degli eteri-sali degli acidi malonici e succinici ramificati (3), in cui si formano in quantità notevoli, così da poter essere identificati, eteri acrilici, crotonici, ecc.

Nel nostro caso la reazione per cui dall'etere-sale succinico avrebbe luogo la formazione di etere etilico dell'acido acrilico, potrebbe essere la seguente:



Il composto malonico non potrebbe dare eteri non saturi, quindi l'etere non saturo formatosi sarebbe quello che si ottiene anche nella preparazione dell'etere adipico.

La separazione dei tre eteri succinico, glutarico, adipico, fu da noi tentata distillandoli sia a pressione ridotta che a pressione ordinaria, ma non vi si riesce completamente, data la troppo grande vicinanza dei loro punti di ebollizione.

Noi operammo nel modo seguente: l'olio che si ottiene nell'elettrolisi viene distillato a pressione ordinaria; le prime gocce dall'odore pungente caratteristico passano verso i 100° e sono costituite probabilmente da acrilato etilico (il quale bolle a 101-2°); fra 200° e 220° passa una buona porzione con punto di ebollizione costante per parecchio tempo a 215° (l'etere succinico bolle a 217, 7°); si raccoglie poi la porzione che bolle fra 220° e 240° (l'etere glutarico bolle a 236,5-237°); fra 240° e 250° si raccoglie il resto (l'etere adipico bolle a 245°), fino a che la porzione, che ancora si trova nel palloncino, accenna a scomporsi.

La prima delle tre porzioni così ottenute dovrebbe contenere la maggior parte dell'etere succinico, la seconda quella dell'etere glutarico e la terza quella dell'adipico.

(1) Brown e Walker, Ann. 261, pag. 117, 1891.

(2) Jahn, Wied. Ann. 37, 408, 180; I. Hamonet, Compt. Ren. 123, pag. 252, 1896; I. Petersen, Zeit. für phys. Ch. 33, 1900 pag. 99, 295, 698. La interessantissima Memoria di quest'ultimo cerca di chiarire tutto il complesso di reazioni che avvengono in queste elettrolisi.

(3) Brown e Walker, Liebig's Ann. 274, 1893, pag. 55 e segg.

Vennero queste tre e la porzione rimasta indistillata, e che dovrebbe contenere tutto etere adipico in parte decomposto, saponificate separatamente con acido cloridrico concentrato, e portate poi tutte a secco a bagno maria; in questo modo si hanno gli acidi liberi. La loro separazione non è molto facile, e per raggiungerla seguimmo in parte il metodo proposto da L. Bouveault ⁽¹⁾. Le due prime porzioni trattate a caldo con benzolo lasciarono insolubile l'acido succinico, che ricristallizzato dall'acqua fondeva a 182-3° n. c. (p. f. 185°); la parte che si depositò per il raffreddamento della soluzione benzolica, venne trattata a più riprese con etere anidro freddo, in modo che rimane insolubile una piccola porzione fondente, dopo cristallizzazione dall'acqua a 149-150° n. c., cioè costituita da acido adipico (p. f. 153°).

Le soluzioni eterree evaporate lasciano un acido, che ricristallizzato dall'acqua fonde a 97,5°; è acido glutarico.

All'analisi diede:

	Calcolato %	Trovato
C	45,45	45,48
H	6,14	6,06

Gli altri caratteri fisici e chimici non lasciano alcun dubbio sulla natura dell'acido ottenuto.

La terza porzione, non contenendo più acido succinico, fu trattata con poca acqua e filtrata alla pompa: la parte insolubile fondeva a 147-149°: acido adipico. Il residuo dell'evaporazione della soluzione acquosa fu cristallizzato dal benzolo, e avendo ottenuto un punto di fusione 85-115°, fu purificato come sopra mediante trattamento con etere freddo, e si ottenne nuovo acido glutarico. La parte di eteri rimasta indistillata diede acido adipico meno puro.

In tal modo da 100 gr. di miscuglio di etere-sale malonico e succinico si ottennero circa 50 gr. di olio (cioè miscuglio di eteri); e da questo circa 8 gr. di acido glutarico, il quale corrisponderebbe al 25 % circa della quantità che si avrebbe se l'etere ottenuto nella elettrolisi fosse tutto glutarico. Il rimanente è costituito quasi completamente da succinato ed adipinato dietilico.

Questo metodo di preparazione elettrolitica potrà avere dei vantaggi sugli altri, quando insieme all'acido glutarico si voglia preparare anche l'adipico.

D'altra parte resta sempre la possibilità che — mutate convenientemente le condizioni in cui si svolge l'operazione — si possa far variare in un senso o nell'altro l'andamento della reazione, aumentando forse il rendimento in acido glutarico.

(1) Bull. Soc. Chim. 19, 1898, pag. 562.

Era nostra intenzione di tentare collo stesso metodo la sintesi degli acidi bicarbossilici, a numero impari di atomi di carbonio, superiori (pimelico, azelaico ecc.) alcuni dei quali sono difficilmente accessibili, o mancano di un mezzo pratico di preparazione.

Ci riserviamo di farlo tra breve anche per aver occasione di studiare le reazioni più complesse che avvengono in seno ai liquidi sottoposti alla elettrolisi.

V. C.

